

**Untersuchung intermolekularer Wechselwirkungen
durch Wasserstoffbrückenbindungen in binären
Systemen mit Siedemaximum (Dampfdruckminimum)
mittels Ramanspektren**

Gotthard Glatzer

Untersuchung intermolekularer Wechselwirkungen
durch Wasserstoffbrückenbindungen in binären Systemen
mit Siedemaximum (Dampfdruckminimum)
mittels Ramanspektren

Auszug aus der Inaugural-Dissertation
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität in München



vorgelegt von

Gotthard Glatzer

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Dezember 1957
Berichterstatter: Prof.Dr. G.-M. S c h w a b

Untersuchung intermolekularer Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen in binären Gemischen mit Siedemaximum (Dampfdruckminimum) mittels Ramanspektren¹⁾

Mit Hilfe einer Ramanapparatur zur Aufnahme von Flüssigkeits-Spektren wurde die Protonen-Donator-Akzeptor-Wechselwirkung in binären Systemen mit Siedemaximum (Pyridin, Dioxan und Ketone mit Carbonsäuren; Chloroform mit Carbonylverbindungen) untersucht. Unter den Gemischpartnern dieser Stoffklassen wurden solche möglichst einfachen Molekülbaus und unter den Systemen solche mit besonders großen Siedeanomalien ausgewählt. Das Ausmaß der Veränderungen von Frequenz, Intensität und Halbwertsbreite der Linien der Gemischpartner steht in enger Beziehung zur maximalen Siedepunkterhöhung im System und zur Anzahl der eine Brückenbindung begünstigenden Konfigurationen.

Die Brückenbindung stabilisiert die heteropolaren Resonanzstrukturen der Akzeptormoleküle (Pyridinium-, Oxonium- und Ketostrukturen). In Molekülen mit konjugierten Doppelbindungen (Pyridin) treten neue Linien (bei 1007 und 1021 cm^{-1}) auf, deren Streufähigkeit größer als die aller übrigen Linien ist. Die Kraftkonstanten der zur Brücke benachbarten Bindungen werden verändert.

Bei gesicherter Zuordnung der Ramanfrequenzen zu den Normalschwingungen der Akzeptormoleküle kann man Deformationsschwingungen der Brücke (mit Frequenzerhöhung bei zunehmender Wechselwirkung) von Valenzschwingungen der Brücke (mit Frequenzerniedrigung) unterscheiden. (Das Vorzeichen der Änderung bezieht sich auf die Frequenzen der Akzeptorschwingungen.)

Die spektroskopischen Befunde sprechen für die Existenz zweier verschiedener Typen von Brückenbindungen (stärker heteropolar oder stärker homöopolar). Dementsprechend gibt es verschiedene Grenzstrukturen für Solvatkomplexe.

Die Einzelheiten wurden sowohl Photometerkurven von Plattenaufnahmen als auch photoelektrisch registrierten Spektren entnommen.

Die Untersuchung der verschiedenartigen und komplexen Wechselwirkungen in Vielstoffgemischen ist wegen der Verbesserung der photoelektrischen Registriermethoden für die quantitative Raman-Analyse gegenwärtig von großer Bedeutung [vgl. Goubeau²⁾, Otting³⁾ und Rank⁴⁾]. Immer wieder muß man mit Eichkurven und Testspektren arbeiten, wenn man zu genaueren Resultaten gelangen will. In den meisten Fällen ist die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen für die intermolekularen Wechselwirkungen (IMWW) verantwortlich. Zur Klärung ihres Einflusses auf Frequenz, Intensität und Halbwertsbreite der Ramanlinien sollen die Ergebnisse dienen, welche die spektroskopischen Studien an binären Systemen mit Siedemaximum lieferten.

Um Einflüsse der Assoziation und des sogenannten „Inneren Druckes“ bei den Untersuchungen möglichst auszuschalten und allein die Einflüsse intermolekularer Wasserstoffbrücken studieren zu können, machten wir uns bei der Auswahl der Gemische die von Ewell⁵⁾ entwickelten Vorstellungen über den Zusammenhang zwischen der Art der Wechselwirkung und dem Typ

der Abweichung vom Raoult'schen Gesetz zunutze und beschränkten uns auf binäre Gemische von Protonendonator- und Protonenakzeptormolekülen, die besonders stark ausgeprägte negative Siedeanomalien (Siedemaxima) besitzen. Den Grund hierfür sieht Ewell in einer starken Solvation der Gemischpartner. Die Gemische weisen neben einer starken Dampfdruckerniedrigung auch negative Volumeneffekte und Mischungsenthalpien von beträchtlichem Ausmaß auf.

Im Ramanspektrum äußert sich die starke IMWW durch Veränderungen vorzüglich an denjenigen Linien, die zu inneren Schwingungen gewisser funktioneller Gruppen gehören, die wegen ihrer Bindungen der Wechselwirkung besonders stark ausgesetzt sind.

In einem flüssigen binären System mit den Komponenten A und B soll in den folgenden Ausführungen unter *Solvation* stets die Bildung von Solvatkomplexen AB (mit verschiedenartigen Partnern) verstanden werden. Der Begriff *Assoziation* soll dagegen auf die Anlagerung gleichartiger Moleküle (unter Bildung von AA bzw. BB) beschränkt werden.

Die für die Raman-spektroskopischen Untersuchungen aus einem Tabellenwerk für Azeotrope von Horsley⁶⁾ ausgesuchten Gemische gehören fünf verschiedenen Gemischgruppen an (Tab. 1). *N* ist jeweils die Anzahl der Konfigurationen, die zur Brückenbildung führen. $\Delta T = T_{s,az} - \text{Max}(T_{s,A}, T_{s,B})$ ist die maximale Siede-

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von G. Glatzer, Universität München 1957.

²⁾ J. Goubeau und L. Thaler, Beih. 41, Z. Ver. dtsh. Chemiker (A). Verlag Chemie, Berlin 1941).

³⁾ W. Otting, Diss. Anorg. Chem. Inst. Univ. Göttingen (1947).

⁴⁾ H. D. Rank, Analytic. Chem. 19, 700 und 766 (1947).

⁵⁾ R. H. Ewell, J. M. Harrison und L. Berg, Ind. Engng. Chem. 36, 871 (1944).

⁶⁾ L. H. Horsley, Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 19, 508 (1947).

Tabelle 1
Zweistoffsysteme mit Siedemaximum. – Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen

Gemisch- gruppe	Wechselwirkungskonfigurationen	Anzahl N	Tendenz	ΔT	ΔV	ΔH
a	$\alpha \text{ RC}\overset{\uparrow}{\text{C}}\text{OOH} \leftarrow + \leftarrow : \text{N} \langle \text{ } \rangle \beta$ $\beta [\text{RCOO}]^- : \rightarrow + \rightarrow \overset{+}{\text{H}}\text{N} \langle \text{ } \rangle \gamma$ $\gamma \langle \text{ } \rangle \text{NH}^+ \leftarrow + \leftarrow : \text{N} \langle \text{ } \rangle \beta$	3	$A \leftrightarrow B$	33,3 ₁ 21,2 ₂ 9,9 ₃ – ₄	< 0	≤ 0
b	$\text{ClCH} \leftarrow + \leftarrow : \text{OC} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \beta \end{matrix}$ γ	1	$A \leftrightarrow B$	3,3 ₅ – ₆ 0,5 ₁₄	< 0	< 0
c	$\alpha \text{ RC}\overset{\uparrow}{\text{C}}\text{OOH} \leftarrow + \leftarrow : \text{O} \langle \text{ } \rangle \text{O} : \rightarrow \beta$	2	$A \leftrightarrow B$	12,0 ₇ 1,0 ₈	< 0	< 0
d	$\alpha \text{ RC}\overset{\uparrow}{\text{C}}\text{OOH} \leftarrow + \rightarrow : \text{OCR}_2 \text{ bzw.}$ $\uparrow \qquad \qquad \uparrow$ $+ \text{CH}_3\text{C}\ddot{\text{O}} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}\ddot{\text{O}} \cdot \text{CH}_3 \beta$	1 2	$A \leftrightarrow B$ vor $A \leftrightarrow A$ und $B \leftrightarrow B$ begünstigt	3,2 ₉ 0,1 ₁₀ 3,1 ₁₁ 3,1 ₁₂	< 0	< 0
e	$\alpha \text{ RC}\overset{\uparrow}{\text{C}}\text{OOH} \leftarrow + \leftarrow : \text{NR}_3 \beta$ $\beta [\text{RCOO}]^- : \rightarrow + \rightarrow \overset{+}{\text{H}}\text{NR}_3 \gamma$ $\text{R}_3\text{N} : \rightarrow + \rightarrow \overset{+}{\text{H}}\text{NR}_3 \gamma$	3	$A \leftrightarrow B$	43,5 ₁₃	≤ 0	≤ 0
H ⁺ -Donator $\leftarrow$ H ⁺ -Akzeptor „Charge-Transfer“ in Pfeilrichtung			R = Alkylrest			

punktserhöhung der höhersiedenden Komponente im binären System. Die Zahlenwerte tragen die Nummern der zugehörigen Gemische als Index. Für Gemische, wie sie hier zu den Gruppen a und b gehören, sagt Ewell das Auftreten eines Siedemaximums vorher. Bei den beiden anderen Gruppen läßt sich eine sichere Voraussage nicht so leicht machen, weil die beteiligten Gemischpartner hierin sowohl die Möglichkeit zur Assoziation als auch zur Solvation besitzen. In allen Fällen ist das Vorliegen eines ausgeprägten Siedemaximums jedoch ein sicheres Anzeichen für das Vorherrschen der Solvation. Die Komponenten sind nach ihren Eigenschaften als Donatoren und Akzeptoren für Protonen nach Ewell einzuteilen in

α) Stoffe mit zwei Zentren (ein Donator- und ein Akzeptorzentrum) im Molekül, die zur Bildung zweidimensionaler Ketten- und Ringdimerer fähig sind,

β) Stoffe, die nur ein Akzeptorzentrum (einsames Elektronenpaar) besitzen und

γ) Stoffe, die nur ein Donatorzentrum (aktives Wasserstoffatom) besitzen.

Die benutzten Komponenten sind in Tab. 1 entsprechend bezeichnet.

Zu a. Bei der Wechselwirkung von Pyridin mit Carbonsäuren handelt es sich vermutlich nicht allein um die Bildung schwacher Wasserstoffbrücken zwischen dem Protonenakzeptor Pyridin (β) und dem Protonendonator Carbonsäure (α), sondern zusätzlich um eine IMWW zwischen dem Protonendonator (I) Pyridinium-

ion und den Protonenakzeptorzentren der Carbonsäuren ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ \leftarrow : \text{OOCR}'$).

Ferner besteht noch die Möglichkeit einer Donator Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Pyridiniumion und Pyridin gemäß $\langle \text{ } \rangle \text{NH}^+ \leftarrow : \text{N} \langle \text{ } \rangle$. Insgesamt führen also $N = 3$ Konfigurationen zur Wasserstoffbrückenbindung.

Zu b. Hier handelt es sich ausschließlich um die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen Chloroform mit aktivem Wasserstoffatom (γ) und den Protonenakzeptoren der Aldehyde und Ketone (β). Hierfür sagt Ewell stets negative Abweichungen (Siedemaxima) infolge der gebildeten Wasserstoffbrücken voraus.

Zu c. Carbonsäuren (α) und Dioxan (β) unterliegen einer ausgeprägten IMWW, die sich im Auftreten eines Siedemaximums äußert, was nach Ewell in diesem Falle eine Ausnahme darstellt. (Wasserstoffbrücken werden teils getrennt, teils gebildet.) Offensichtlich wirkt im vorliegenden Falle aber die Tatsache des Ringschlusses bei Dioxan verstärkend auf die Akzeptorwirkung der beiden Sauerstoffatome als Ausgangspunkte je einer Wasserstoffbrücke.

Zu d. Zwischen den verwendeten Carbonsäuren (α) und den Ketonen (β) überwiegt gerade noch die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen verschiedenartigen Molekülen (Solvation), wie die zwar schwachen, aber ausgeprägten negativen Abweichungen zeigen.

Zu e. Ähnlich wie unter a tritt zwischen Essigsäure (α) und Triäthylamin (β) eine außerordentlich

Tabelle 2
Gemischnummern und Molverhältnisse

	Pyridin (B)			Chloroform (A)		Dioxan (B)		Pentanon (B)		AcCHAc Propion- säure (A)
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{HCOH} \end{array}$	AcOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{COH} \end{array}$	Aceton	Propanol	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{HCOH} \end{array}$	AcOH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{HCOH} \end{array}$	AcOH	
↓ A:B	I	II	III	V	VI	VII	VIII	IX	X	XIII
1:6	1	—	1	1	1	—	—	1	1	1
1:5	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1:4	3	2	2	—	—	—	—	—	—	—
1:3	4	3	—	3	2	2	2	2	2	2
1:2,7	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2:5	5	4	4	—	—	—	—	—	—	—
1:2,04	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
1:2	6	5	5	5	3	3	3	—	3	3
3:5	7	6	—	—	—	—	—	—	—	—
2:3	8	7	7	7	—	4	4	4	4	4
2:2,8	—	0	—	—	—	—	—	—	—	—
3:4	—	8	—	—	—	—	—	—	—	—
4:5	9	9	—	—	—	—	—	—	—	—
5,5:6	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—
1:1	10	10	10	10	5	5	5	—	5	5
5:4	11	11	—	—	—	—	—	—	—	—
3:2	12	13	13	13	—	6	6	—	6	6
5:3	13	—	—	0	—	0	—	—	—	—
2:1	14	15	15	15	7	7	7	7	7	7
5:2	15	16	—	—	—	—	—	—	—	—
3:1	16	17	17	17	8	8	8	—	8	8
4:1	17	18	18	18	—	—	—	—	—	0
5:1	18	—	—	—	—	—	0	—	—	—
6:1	19	19	19	19	9	9	9	—	9	9

starke IMWW auf, die sogar von einer Entmischung begleitet ist. Diese setzt offenbar ein, nachdem sich in stark exothermer Reaktion das Ion $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$ gebildet hat, welches als Protonendonator gegenüber dem unionisierten Triäthylamin wirkt. Kurz darauf tritt auch ohne Bestrahlung eine so starke Gelbfärbung der Mischung ein, daß von diesen Gemischen keine Raman-Spektren erhalten werden konnten. Der gefärbte Anteil der Mischung bildet dabei eine eigene Phase, die sich mit zunehmender Temperatur in der ungefärbten Phase (Säureüberschuß) löst.

Die Angabe zweier ganz verschiedener Zusammensetzungen für das Azeotrop (19,35 bzw. 77,4 Mol% Essigsäure) in den Tabellen von Horsley deutet auf ziemlich komplexe Verhältnisse hin und läßt als Ursache eine Mischungslücke im System vermuten.

Tab. 1 vermittelt einen Überblick über die in den untersuchten Gemischen möglichen Wechselwirkungsstrukturen.

Meßergebnisse

Tab. 2 vermittelt eine Übersicht über Nummern und Molverhältnisse der verschiedenen hergestellten Gemische. In den unten folgenden Diagrammen sind diese der Kürze halber nur mit den zugehörigen Nummern bezeichnet.

Veränderungen an den Linien der Gemischpartner in Abhängigkeit von der Konzentration und ihre Deutung

a) Gemische von Carbonsäuren mit Pyridin

α) Neue Linien und Intensitätsmessungen

In Abb. 1 sind die Mikrophotometerkurven einiger typischer Gemischzusammensetzungen dieser Gruppe

wiedergegeben. Das Spektrum von Pyridin ist zum Vergleich mit abgebildet. Man erkennt deutlich die starke Ähnlichkeit zwischen den Spektren der Gemische mit Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure. Das Molverhältnis Pyridin zu Säure beträgt in allen drei Fällen 2:1. Im Unterschied dazu ist das Verhältnis bei Buttersäure 1:1. An diesem Spektrum erkennt man deutlich die beträchtliche Intensitätssteigerung der in all diesen Gemischen neu auftretenden Linie bei 1007 cm^{-1} , deren Intensität beim Mischungsverhältnis 2:1 derjenigen der Linie bei 990 cm^{-1} ungefähr gleicht. Die Unterschiede in der Höhe der Maxima bei den verschiedenen Kurven sind durch den jeweiligen Untergrund der Spektren bedingt.

Tab. 3 gibt einen Überblick über die in den Carbonsäuregemischen neu auftretenden Linien. In der ersten Spalte sind die Werte angegeben, welche Edsall⁷⁾ für das Pyridinium fand. In der zweiten Spalte sind die Ergebnisse eigener Messungen an einem Gemisch von Pyridin mit Chlorwasserstoff im Verhältnis von ungefähr 1:5 angegeben. Die folgenden Spalten enthalten die Wellenzahlen der in den Carbonsäuregemischen neu auftretenden Ramanlinien mit Angabe des Molenbruchs, bei welchem diese Linien etwa ihr Intensitätsmaximum durchlaufen.

Die letzten Spalten sind mit angefügt, weil sie später zur Diskussion der Ergebnisse benötigt werden. Die Daten der vorletzten Spalte wurden eigenen Messungen an einem Gemisch Pyridin mit Wasser im Verhältnis 2:1 entnommen. Diejenigen der letzten Spalte entsprechen

⁷⁾ J. T. Edsall, J. Amer. chem. Soc. 65, 1769 (1943).

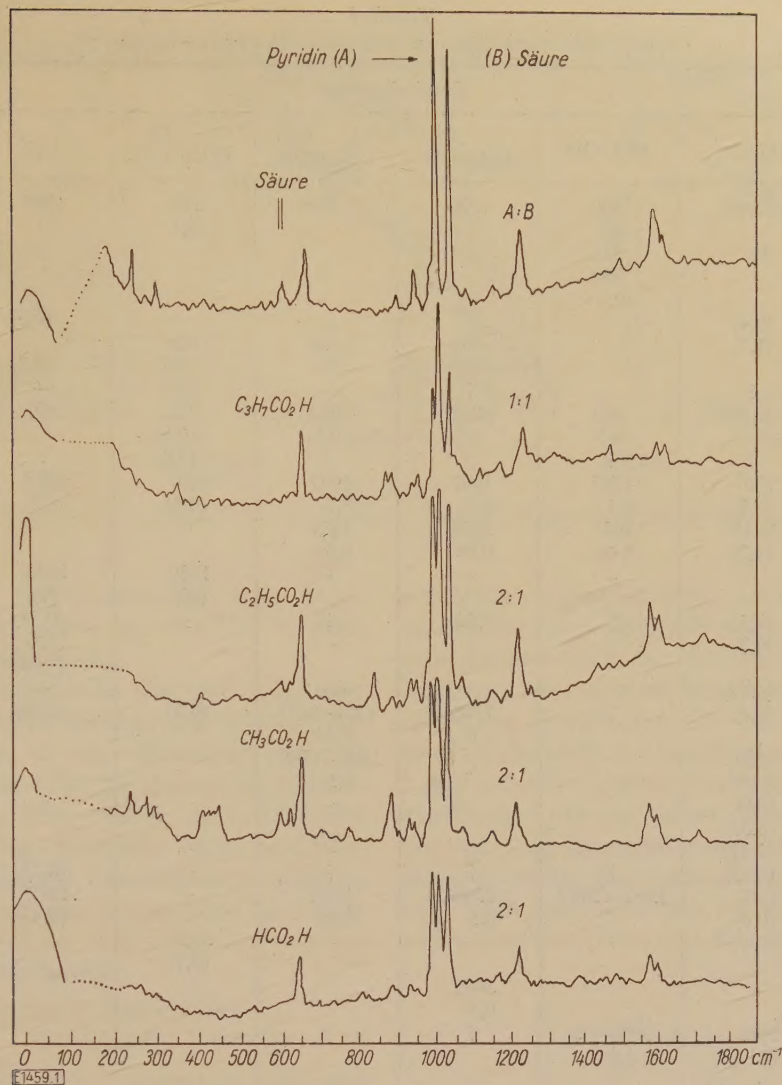


Abb. 1
Photometerkurven von Pyridin (A)-Säure (B)-Gemischen

den Ergebnissen von Hatem⁸⁾, Kubota⁹⁾ und Kastha¹⁰⁾, erhalten aus Gemischen von Pyridin in Alkohol. Die neu auftretende Linie liegt hier bei 1003 cm^{-1} . Diese Tatsache verdient im Zusammenhang mit der Untersuchung der IMWW besonderes Interesse. Zum Vergleich sind darum in Abb. 2 die interessierenden Ausschnitte aus den Photometerkurven wiedergegeben. Sie legen zwei verschiedene Arten der Wechselwirkung, einmal von Pyridin mit Säuren, ein andermal von Pyridin mit Wasser bzw. „alkyliertem Wasser“ (Alkohol) nahe. (Pyridin bildet mit Wasser ein Minimumazeotrop!)

Eine Änderung der Intensitätsverhältnisse jener Linien des Pyridinspektrums, die unverändert bleiben, läßt sich nur bei den Linien 990 und 1030 cm^{-1} nachweisen, da diese Linien wegen ihrer großen Streufähigkeit genauere

Intensitätsmessungen gestatten. (Beide Linien wurden in der Frequenz durch die Wechselwirkung nur um maximal etwa 3 cm^{-1} erhöht.)

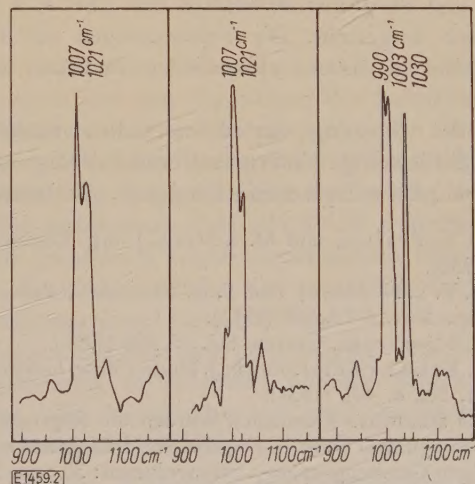


Abb. 2.
Pyridinfrequenzen bei 1000 cm^{-1}
A HCl HCOOH H₂O
A:B ≈ 5:1 5:1 2:1

⁸⁾ S. Hatem, S. V. Dubois und H. Volkringer, Compt. Rend. hebd. Seances Acad. Sci. 228, 102 (1949); S. Hatem und S. V. Dubois, Bull. Soc. chim. France 1949, 604.

⁹⁾ T. Kubota, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] 74, 831 (1954).

¹⁰⁾ G. S. Kastha, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. 30, 519 (1956).

Tabelle 3
In Pyridingemischen neu auftretende R a m a n - Linien

Gemischpartner							
HCL ¹¹⁾	HCl	HCOOH	^O CH ₃ COH	^O C ₂ H ₅ COH	^O C ₃ H ₇ COH	H ₂ O	ROH ¹²⁾
396 (3)	(0,48)	400 0,5	396	396?	396 0,4	396 (1)	—
516 (1)	(0)	516 530 0,6	—	—	—	—	—
569 (1)	(0,4)	—	—	—	—	(0,5)	—
638 (2)	(1,7)	—	638 0,6	638 0,6	638 (2,7)	(0,7)	—
870 (1)	?	—	?	?	870	—	—
952 (0)	(0,82)	952 0,5	952 0,5	952 0,5	952 (0,8)	(0)	—
990 (00)	?	?	?	?	(3,4)	?	990 (6,4)
—	1007 (6,3)	1007 0,5	1007 0,5	1007 0,5	1007 (6,5)	1003 (10)	1002 (5,4)
1021 ^{a)}	1021 (4,3)	1021 0,66	1021 0,66	1021 0,66	—	—	—
—	—	—	—	—	1030 (10)	1030 (?)	1030 (6,6)
1066 (1)	(0,6)	0,5	0,66	(?)	—	(0,58)	—
1135 (1)	(0,3)	—	—	—	—	1110 (1,02)	—
1187 (1)	(0,27)	—	—	0,66	—	—	—
1218 (2)	(0,4)	?	1218 0,6	1214–1218 0,66	(0,5)	(2,18)	—
—	1230 (0,9)	—	—	1230–1240 0,5	—	—	—
1253 ^{b)}	1245 (0,55)	—	—	—	—	—	—
1347 (1)	(0,47)	—	—	—	—	—	—
1500 (2)	(0,13)	?	?	?	—	(0,73)	—
1582 (2)	1582 (0,6)	1596–1599?	1582 0,5	1582 0,66	—	1582 (0,4)	1581 + 10
3035 (5)	(?)	?	—	—	3035 (0,7)	—	—
—	—	—	3065 0,6	—	—	—	> 3054
3095 (5)	3105 (4b)	3090 + 5 0,66	?	?	—	—	—
3103 ^{b)}	—	—	—	—	—	—	—

Anmerkung: Relative Intensitäten in runden Klammern, Molenbrüche (Säure) ohne Klammern.

^{a)} Mierzecki¹³⁾.

^{b)} Krishnamurti¹⁴⁾.

Die Ergebnisse der Intensitätsmessungen an den Raman-Linien der Gemische von Pyridin mit Ameisen-, Essig- und Propionsäure sind in den Abb. 3, 4 und 5 graphisch dargestellt. Die Schwärzungen der Photoplate sind in einem willkürlichen Maßstab wiedergegeben*).

Bei der Messung der differentiellen Intensitäten wurde der jeweilige Untergrund berücksichtigt und die Werte wurden entsprechend korrigiert. Als Intensitäts-

¹¹⁾ D. E. Pearson und M. Levine, J. org. Chemistry 17, 1356 (1952).

¹²⁾ G. V. L. N. Murty und T. R. Seshadri, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 15, 154 (1942).

¹³⁾ R. Mierzecki, Current Sci. 25, 200 (1956).

¹⁴⁾ P. Krishnamurti, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. 6, 401 (1931).

*) Bei sämtlichen Gemischen wurden die folgenden Aufnahmebedingungen konstant eingehalten (diese gelten auch für die übrigen Gemischgruppen). Streuvolumen: 30 ccm, Stromstärke: $I = 5,5$ A, Spaltbreite: 100 μ , Belichtungszeit: 3 Stunden mit Blaufilter auf Perutz-Peromonia-Platten. Entwickler: G 201 (Gevaert), Entwicklungsdauer: 5 min bei 20 °C.

normal wurde die durch das blaue Filter geschwächte Rayleigh-Linie Hg d (4916 Å) benutzt, deren Intensität gleich zehn Einheiten gesetzt wurde. Ihr entsprach die Intensität der Pyridinlinie bei 990 cm^{-1} , welche in reinem Pyridin ebenfalls die Intensität zehn besitzt.

Den Abb. 3, 4 und 5 entnimmt man folgende Veränderungen des Pyridinspektrums mit der Säurekonzentration: Die neu auftretende Linie bei 1007 cm^{-1} durchläuft bei 50 Mol-% Säure ein Maximum der Intensität. Der Intensitätsverlauf der beiden Linien bei 990 cm^{-1} und 1030 cm^{-1} entspricht den jeweils in der Lösung vorhandenen Mengen von Pyridin. Bei 33,3 Mol-% Säure sind diese Linien etwa von gleicher Intensität wie die Linie bei 1007 cm^{-1} . Bei 66 Mol-% Säure tritt ein Wechsel in den Intensitäten der Linien 990 und 1030 cm^{-1} ein. Er ist begleitet vom Auftreten einer weiteren Linie bei 1021 cm^{-1} , die bei diesem Wert des Molverhältnisses ihr Intensitätsmaximum durchläuft. Beim Vergleich der drei Abb. 3, 4 und 5 sieht man deutlich, daß die erreichte Maximalintensität dieser Linie von der Ameisensäure zur Propionsäure hin ab-

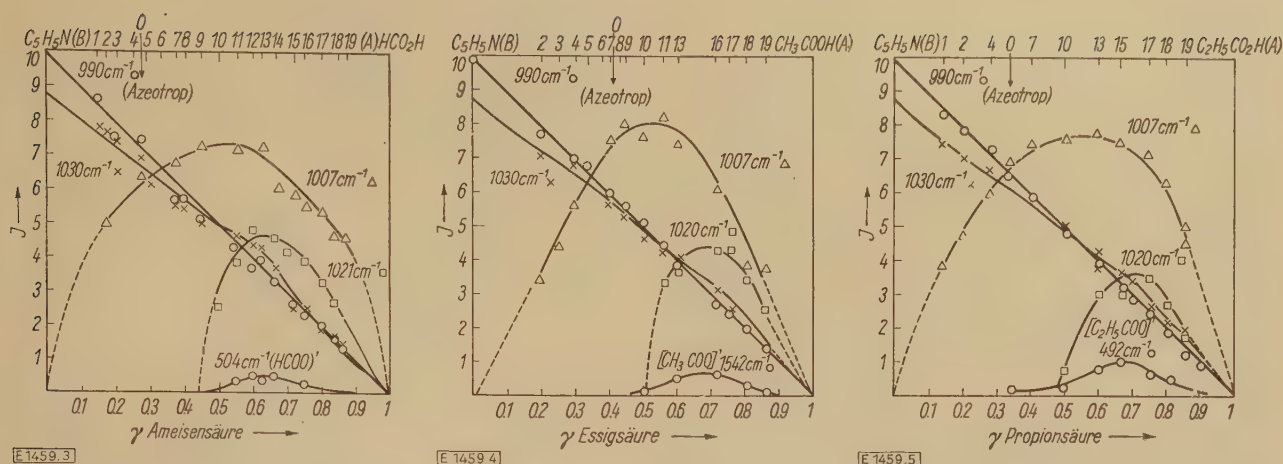


Abb. 3 bis 5

Intensitäten von Pyridinlinien in Gemischen mit Ameisensäure (Abb. 3), Essigsäure (Abb. 4) und Propionsäure (Abb. 5)

nimmt. Je eine Linie, welche man dem freien Säureanion zuzuordnen hat, besitzt bei 66,6 Mol-% Säure ebenfalls ihr Intensitätsmaximum.

Die Angaben der Intensitäten sind auf $\pm 1,5$ Einheiten genau. Eine Intensitätsbestimmung war ursprünglich nicht vorgesehen, da das Hauptaugenmerk auf Linienverschiebungen in Abhängigkeit von der Konzentration gerichtet war. Eine direkte photoelektrische Registrierung sämtlicher Gemische hätte zweifellos genauere und zuverlässigere Intensitätswerte geliefert. Diese wären für eine genauere Untersuchung des Gleichgewichtes der Solvations- und Ionisationsvorgänge gemäß Gleichung (1) erwünscht.



Die Mikrophotogramme der Aufnahmen ließen sich aber ohne größere Schwierigkeiten soweit auswerten, daß die Intensitätsverhältnisse und der Verlauf der Intensitäten als gesichert gelten dürfen. Einer genauen quantitativen Analyse der Pyridin-Carbonsäuregemische steht schon die Unkenntnis der Streufähigkeiten der neuen Linien bei 1007 und 1021 cm^{-1} entgegen, deren Zuordnung zu bestimmten Ionenzuständen des Pyridinmoleküls noch nicht gesichert erscheint.

Unter Berücksichtigung der bisher erschienenen Arbeiten über die Struktur des Pyridins von Wheland¹⁵⁾ und Coulson¹⁶⁾ sowie Arbeiten von Kohlrausch¹⁷⁾ und besonders gemäß der Zuordnung der Linien des Pyridinspektrums zu bestimmten Normalschwingungen nach Kline und Turkevich¹⁸⁾ erscheint die folgende Deutung der spektroskopischen Befunde am plausibelsten.

Bei Zugabe von Carbonsäure wird ein der Säure entsprechender Anteil des Pyridins unter Bildung des

Komplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHOORC}$ solvatisiert. Demzufolge senden die solvatisierten Pyridinmoleküle eine zusätzliche Raman-Linie bei 1007 cm^{-1} aus. Dieser kommt ungefähr die doppelte Streufähigkeit der stärksten Linien des Pyridins (bei 990 und 1030 cm^{-1}) zu. Dies folgt aus den Abb. 3, 4 und 5 folgendermaßen:

Bei 33,3 Mol-% Säure (Molverhältnis 1:2) besitzt die betreffende Linie die gleiche Intensität wie die beiden anderen. Dem Säureanteil entsprechend kann aber höchstens die Hälfte des vorhandenen Pyridins solvatisiert sein, wenn man nicht auch Solvatkomplexe der nebenstehenden Form (Abb. 6) in Betracht ziehen will. Solche

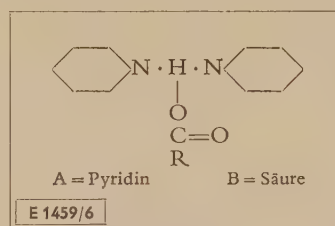
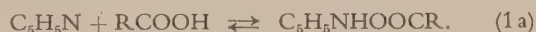


Abb. 6

Solvatkomplexe von Pyridin (A) mit Carbonsäuren (B)
A:B = 2:1

könnten durch einen Protonenaustausch zwischen dem unionisierten und dem ionisierten Pyridinmolekül zustandekommen. Sichere Anhaltspunkte für derartige Komplexe fehlen aber bisher. Beim Molverhältnis 1:1 muß demzufolge der größte Teil des Pyridins in Form eines Solvatkomplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCOOR}$ vorliegen. Bei konstant gehaltenem Gesamtstreuervolumen aller untersuchten Gemische befindet sich tatsächlich das Intensitätsmaximum dieser Linie (1007 cm^{-1}) an dieser Stelle des Diagramms. Eine nur geringfügige Verschiebung des Maximums in Richtung höherer Säurekonzentrationen läßt darauf schließen, daß die Solvation nahezu quantitativ erfolgt:



Im Säureüberschuß wird eine Dissoziation stattfinden:



¹⁵⁾ G. W. Wheland, Theory of Resonance. New York 1945.

¹⁶⁾ C. A. Coulson, Valence, Oxford 1953.

¹⁷⁾ E. Herz, L. Kahoveč und K. W. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem. Abt. B 53, 124 (1943).

¹⁸⁾ C. H. Kline jr. und J. Turkevich, J. chem. Physics 12, 300 (1944).

Dementsprechend tritt in Gemischen mit mehr als 50 Mol-% Säure eine neue Linie bei 1021 cm⁻¹ auf mit Intensitätsmaximum bei 66,6 Mol-% Säure. (Für die Linien des Säureanions gilt das gleiche.) Entsprechend dem bei den verschiedenen Säuren erreichten Dissoziationsgrad findet man verschiedene Werte für das Maximum, die mit wachsender Kettenlänge des Säurerestes abnehmen. Es kann aber auch die Größe der Dielektrizitätskonstante der Säure (als „Lösungsmittel“) eine Rolle spielen. Gleichung (1a) entspricht einer Neutralisation (Neutralisationswärme). Der gebildete Komplex dissoziiert gemäß einem Gleichgewicht nach Gleichung (1b).

Abb. 7 gibt die Ergebnisse der spektroskopischen Befunde schematisch wieder. Die Abszisse des Diagramms enthält die Molenbrüche der Einwaage an Säure. Den verschiedenen Bestandteilen der Mischungen (C₅H₅N, C₅H₅NH⁺, C₅H₅NHOO⁻, RCOO⁻ und HCOOR) entsprechend zerfallen die zugehörigen Ordinaten in verschiedene Abschnitte. Dem Solvatkomplex entsprechen folgerichtig zwei Abschnitte, weil man so der Abbildung sowohl den Anteil an solvatisiertem Pyridin wie auch an solvatisierter Säure entnehmen kann. Die Längen der Abschnitte stehen im Verhältnis der jeweils im Gesamtvolumen vorhandenen Bestandteile zueinander (in Mol-%). Bei konstanter Gesamtlänge der Ordinaten (entsprechend 100 Mol-%) hat man den Nullpunkt des mit eingezeichneten Maßstabs mit der Einteilung in Mol-% zur Gewinnung der Werte für die einzelnen Anteile mit den Anfangs- bzw. Endpunkten der jeweiligen Ordinatenabschnitte zur Deckung gebracht zu denken. Welche von den (bis zu vier) Komponenten die Abschnitte jeweils repräsentieren, entnimmt man der Bezeichnung der von den

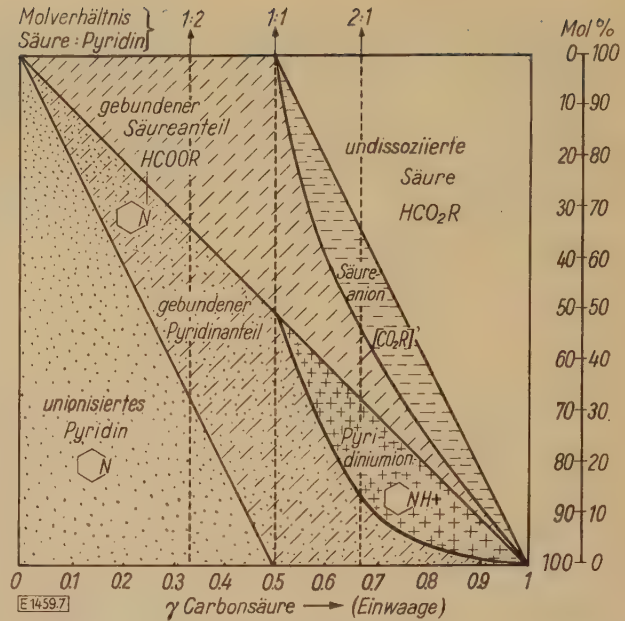


Abb. 7 Solvation von Pyridin in Carbonsäuren (nach Intensitätsmessungen an R a m a n - Linien)

Ordinaten durchschnittenen Gebiete, deren Fläche ohne Bedeutung ist. Im Idealfalle (ohne IMWW) wäre die Abb. 7 trivial. Man fände als Streckenabschnitt unterhalb der Diagonale die Einwaage an Pyridin, oberhalb der Diagonale die Einwaage an Carbonsäure (in Mol-%). Der Abbildung entnimmt man unter Zugrundelegung der obigen Deutung der Meßergebnisse, daß bei 66,6 Mol-% Einwaage an Pyridin (33,3 Mol-% Säure) das Pyridin zur Hälfte solvatisiert ist. (Die Ordinate zerfällt hier in drei gleich lange Streckenabschnitte für unionisiertes, solvatisiertes Pyridin und solvatisierte Carbonsäure.)

Tabelle 4 Intensitätsverhältnisse bei Pyridinlinien

A:B	Nr.	HCOOH (B)			CH ₃ COOH(B)			C ₂ H ₅ COOH (B)		
		$\frac{I_{1007}}{I_{990}}$	$\frac{I_{1021}}{I_{990}}$	$\frac{I_{1030}}{I_{990}}$	$\frac{I_{1007}}{I_{990}}$	$\frac{I_{1021}}{I_{990}}$	$\frac{I_{1030}}{I_{990}}$	$\frac{I_{1007}}{I_{990}}$	$\frac{I_{1021}}{I_{990}}$	$\frac{I_{1030}}{I_{990}}$
6:1	1	0,44	—	0,875	—	—	—	0,47	—	0,92
5:1	2	0,61	—	0,83	—	—	—	?	—	?
4:1	3	0,552	—	0,954	0,424	—	0,85	0,594	?	0,885
3:1	4	0,815	—	0,892	0,694	—	0,917	?	—	?
5:2	5	0,93	—	0,88	0,834	—	0,972	0,889	—	0,945
2:1	6	0,95	—	0,88	1,03	—	0,96	1,21	—	0,955
5:3	7	1,14	—	0,975	1,25	—	1,09	?	—	?
3:2	8	1,12	—	0,875	1,22	—	0,982	1,39	—	1,0
4:3	8	—	—	—	1,24	—	1,0	—	—	—
5:4	9	1,365	—	0,975	1,91	—	0,98	?	—	?
1:1	10	1,79	0,863	0,966	2,56?	0,286	0,89	2,05	0,238	1,0
4:5	11	1,93	1,03	1,07	2,05	?	0,952	?	?	?
2:3	12	2,27	1,845	1,19	3,22	0,782	1,39	3,29	0,706	1,12
3:5	13	2,61	1,64	1,14	?	?	?	?	?	?
1:2	14	3,00	2,20	2,20	?	?	?	5,00	0,889	1,48
2:5	15	3,66	2,86	0,865	4,0	1,38	1,08	?	?	?
1:3	16	6,62	5,75	1,0	6,5	4,0	1,5?	7,8	2,2	2,2?
1:4	17	4,0?	3,0?	0,9	?	?	?	9,67	3,0	1,6
1:5	18	4,34	2,83	0,94	?	?	?	?	?	?
1:6	19	15,3	7,34	1,0	12,6	8,33	1,33	10,0?	?	1,38
HCl (B)								C ₃ H ₇ COOH (B)		
1:5	—	4,1	2,56	—				2,0	—	1,12

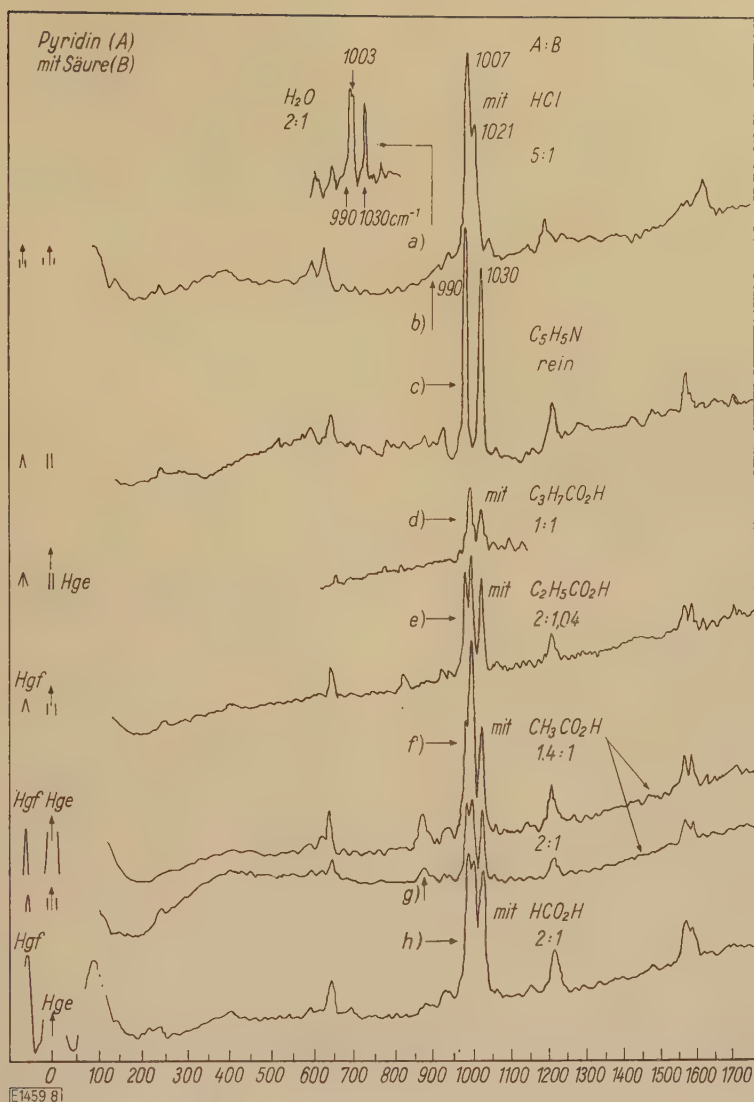


Abb. 8
Registrierdiagramme von Pyridin-Säure-Gemischen Aufnahmebedingungen

Kurve	$s_1 (\mu)$	$s_2 (\mu)$	Filter	I (Amp)	U (Volt)	E	t (sec)	$v \frac{(\text{mm})}{(\text{min})}$	T
a)	125	125	gelb	6	1100	5	$\frac{1}{2}$	4	2
b)	150	150	blau	6	1000	5	$\frac{1}{2}$	2	1
c)	150	150	blau	6	1100	3	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
d)	100	100	blau	6	1200	3	$\frac{1}{4}$	16	4
e)	100	100	blau	5,5	1200	3	$\frac{1}{4}$	2	$\frac{1}{2}$
f)	150	150	blau	6	1100	3	$\frac{1}{8}$	8	1
g)	150	150	blau	6	1000	3	$\frac{1}{8}$	8	1
h)	200	200	blau	6	1000	3	$\frac{1}{4}$	8	2

Die Lage der Grenzl意思 wird sich natürlich entsprechend der stärkeren oder schwächeren Dissoziation des Komplexes in die Ionenanteile bei Änderung des Säurepartners verschieben. Doch lassen sich die Werte, welche man den Abb. 3 bis 5 entnimmt, ohne Schwierigkeiten zur Herstellung eines eigenen Schemas nach Art von Abb. 7 für jedes Gemisch benutzen. Man hat nur zu berücksichtigen, daß die oben angegebenen Aufnahmebedingungen konstant eingehalten wurden (insbesondere das Gesamtstreuolumen). Bei der Verwendung der Intensitätswerte der Linie bei 1021 cm^{-1} wurde die gleiche Streufähigkeit zugrundegelegt, wie

sie die Linie bei 1009 cm^{-1} besitzt. Durch die Unsicherheit bei dieser Annahme bedingt, besitzt die Abb. 7 nur qualitativen Charakter. Zur Entnahme genauer Mol-%-Werte ist sie nicht geeignet. Dazu sind die zugrundeliegenden Intensitätswerte zu unsicher. Für die Zuordnung der Linien ist sie aber von großem Wert.

Tab. 4 liefert einen Überblick über die Veränderungen der Intensitätsverhältnisse der Linien 990, 1007, 1021 und 1030 cm^{-1} von Pyridin mit zunehmender Säurekonzentration. Das Intensitätsverhältnis der Linien 990 und 1030 cm^{-1} durchläuft bei etwa 45 Mol-% Säure den Wert 1. Der Tabelle sind die entsprechenden Werte

für die beiden untersuchten Gemische mit Salzsäure und Buttersäure angefügt.

Auf die Untersuchung des Ganges der Intensitätsverhältnisse anderer Pyridinlinien mußte wegen der naturgemäß größeren Ungenauigkeit der Werte für die schwächeren Linien verzichtet werden. Der Fehler der Werte von Tab. 4 liegt bei etwa 10% maximal. Dieser Wert ergab sich durch Vergleich mit den aus Registrierkurven ermittelten Werten. Diese sind wegen des linearen Intensitätsmaßstabs genauer. Man vergleiche dazu die entsprechenden Registrierkurven von Abb. 8 mit den Photometerkurven von Abb. 1. Die Übereinstimmung darf in den meisten Fällen als gut bezeichnet werden, wenn man lediglich auf die Intensitätsverhältnisse Wert legt. Die Absolutwerte hängen von den gewählten Registrierbedingungen (Aufnahmedaten*) ab.

β) Linienverschiebungen

Infolge der IMWW treten bei den Linien des Pyridins mit wachsender Säurekonzentration kontinuierliche Verschiebungen in verschiedenen Richtungen auf ($\Delta\omega \geq 0 = f(\gamma)$). Sie sind in den Abb. 9, 10 und 11 in Abhängigkeit vom Molenbruch der betreffenden Carbonsäure aufgetragen.

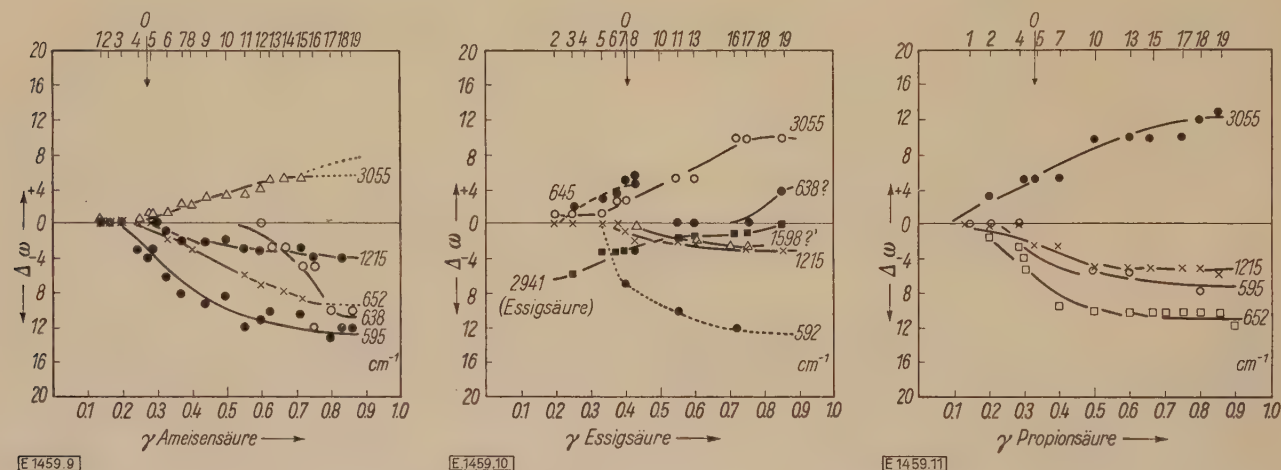


Abb. 9 bis 11

Frequenzen von Pyridinlinien in Gemischen mit Ameisensäure (Abb. 9), Essigsäure (Abb. 10) und Propionsäure (Abb. 11)

Zur Platzersparnis wurden die Verschiebungen mehrerer Linien jeweils in einem einzigen Diagramm vereinigt. Die Nulllinien entsprechen hier (wie in allen folgenden derartigen Diagrammen) jeweils der Frequenz, welche die betreffende Linie im Spektrum des reinen Stoffes (hier Pyridin bzw. Carbonsäure) besitzt. Die Kurven sind entsprechend gekennzeichnet. (Frequenzen in cm^{-1} .) Die Frequenzen der Carbonsäuren stehen stets am linken Rand. Die Zahlen am oberen Rande der Abbildungen sind die in Tab. 2 zusammengestellten Gemischnummern.

*) S_1 = Eintrittspaltbreite, S_2 = Multiplierpaltbreite, E = Empfindlichkeit, V = Registriergeschwindigkeit in $\frac{\text{mm}}{\text{min}}$ oder $\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{sec}}$; t = Zeitkonstante des Multipliers in sec, $T = v \cdot t$ = Wiedergabetreue. Stromstärke I am Brenner in Ampere, Spannung am Multiplier in Volt,

Die Werte sind auf $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ genau. Sie nähern sich in allen Fällen deutlich einem Grenzwert, der jeweils bei etwa 80 Mol-% Säure erreicht ist. (Pyridin zu Säure im Molverhältnis 1:4.)

Kline und Turkevich¹⁸⁾ gelangten unter Zugrundelegung eines Valenzkraftsystems nach Studien am Modell und nach theoretischen Berechnungen zu den in Abb. 12 wiedergegebenen Zuordnungen von Frequenzen zu den Normalschwingungen des Pyridinmoleküls. Das Stickstoffatom ist besonders gekennzeichnet. Ursprünglich gehören die Schwingungsformen zum Benzolmolekül. Dort hat man nur eine C-H-Bindung durch eine N-H-Bindung zu ersetzen und gelangt zu der hier interessierenden Konfiguration $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}^+$ innerhalb des vermuteten Komplexes. Die Richtung vom Stickstoffatom zum Proton der Brücke ist sicher die Richtung der Symmetrieachse (C_{2v}). Man wird nun vermuten dürfen, daß alle Schwingungen, bei denen sich der Abstand dieser beiden Atome (und zwar vorzüglich mit der Komponente in Richtung dieser Achse) verändert, durch die IMWW in der Frequenz erniedrigt werden („Valenzschwingungen der Wasserstoffbrücke“), daß aber alle Schwingungen ohne eine solche Abstandsänderung und mit einer Hauptschwingungskomponente senkrecht zur Achse in der Frequenz

erhöht werden („Deformationsschwingungen der Wasserstoffbrücke“). Diese Vermutung findet man beim Vergleich der Abb. 9, 10 und 11 mit der Abb. 12 weitgehend bestätigt. Bei der Kombinationsschwingung 3055 cm^{-1} [$= (1485 + 1570) \text{ cm}^{-1}$] gelangt man rein anschaulich zu dem Schluß, daß die Frequenz 1485 (A_g) wegen der IMWW nicht mehr mit der Frequenz 1570 (B_g), sondern mit der Frequenz 1580 (A_g) kombinieren wird, denn bei der zugehörigen Normalschwingung nimmt die Brücke nicht mehr an der Schwingung teil.

Für das Vorzeichen der Frequenzverschiebung spielt im Falle des Pyridins offenbar nicht so sehr die Richtung der Schwingung gegenüber der Achse C_{2v} als vielmehr

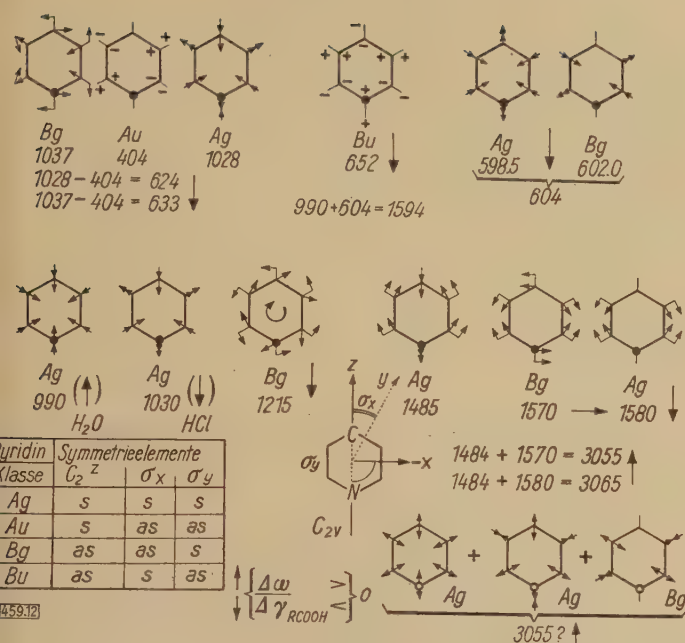


Abb. 12

Normalschwingungen von Pyridinmolekülen (in cm^{-1})

die Größenordnung der maximalen Abstandsänderung von Stickstoffatom und Proton während der Schwingung eine Rolle. Man hat bei der Betrachtung der Schwingungsformen zu beachten, daß das Proton auch noch an ein Sauerstoffatom gebunden ist und demzufolge weit geringere Auslenkungen aus seiner Ruhelage im Raum erfährt als sie einem nur an das Stickstoffatom gebundenen Proton entsprächen. Man muß weiter berücksichtigen, daß man durch Betrachtung der Schwingungsbilder allein nicht zu sicheren Voraussagen über die räumliche Konfiguration des Solvatkomplexes gelangt. Man findet jetzt eine Erklärung für die an aliphatischen Stoffen oft beobachteten Linienverschiebungen in verschiedenen Richtungen wie etwa bei Puranik¹⁹⁾, sieht aber sofort, daß der Symmetriecharakter der in der Frequenz veränderten Normalschwingungen kein sicheres Kriterium für das Vorzeichen der Änderung ist.

γ) Linienzuordnungen

Unter Berücksichtigung der obigen Gesichtspunkte kann man nun versuchen, die neu auftretenden Linien in den Säuregemischen bestimmten Normalschwingungen zuzuordnen.

Wie eine eingehende Untersuchung über die Intensität der Raman-Linien zeigt [siehe das Sammelreferat von Behringer und Brandmüller²⁰⁾], muß man für die beträchtliche Steigerung der Streufähigkeit der neuen Linien bei 1007 cm^{-1} und 1021 cm^{-1} zusätzliche Ladungsresonanz verantwortlich machen. Dies schlug bereits Kohlrausch¹⁷⁾ vor (Abb. 13). In einer Arbeit

¹⁹⁾ P. G. Puranik, Acta physica polon. 12, 26 (1953); Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 57, 499 (1953); J. chem. Physics 26, 601 (1957).

²⁰⁾ J. Behringer und J. Brandmüller, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 643 (1956).

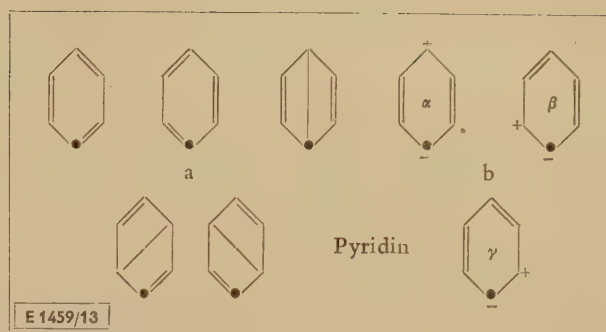


Abb. 13

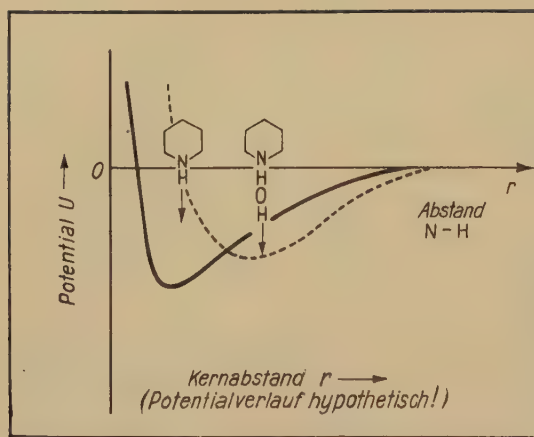
Bindungs- (a) und Ladungsstrukturen (b) von Pyridin

von Brother Columba Curron²¹⁾ wird der Beweis für die Stabilisierung hochpolarer Resonanzstrukturen durch die Wasserstoffbrückenbindung geführt. Die bei Pyridin-Alkoholgemischen von Kubota⁹⁾ gefundene Blauverschiebung der UV-Absorptionsbande spricht ebenfalls dafür.

Den linearen Intensitätsabfall der Linien 990 und 1030 cm^{-1} kann man nur so deuten, daß die modifizierten und die unmodifizierten Schwingungen in dem Pyridinmolekül nebeneinander auftreten. Andernfalls müßten die Intensitäten der Linien bei 990 und 1030 cm^{-1} mit wachsender Säurekonzentration viel rascher abnehmen. Beim Auftreten außergewöhnlicher Intensitätssteigerungen tritt meistens eine Erniedrigung der zugehörigen Raman-Frequenzen auf. Daher liegt es nahe, in der Schwingung von 1007 cm^{-1} eine modifizierte totalsymmetrische Ringschwingung zu sehen, wie sie durch die Erniedrigung der Frequenz 1030 cm^{-1} entsteht. Hierbei bewegen sich das Stickstoff- und das paraständige Kohlenstoffatom gemeinsam in Richtung der Achse (C_{2v}) (Richtung der Wasserstoffbrücke). Die Ursache kann sehr wohl eine Verstärkung des Anteils einer „chinoiden“ Ladungsstruktur vom Typ (α) in Abb. 13b sein, bedingt durch Anlagerung eines elektropositiven Wasserstoffatoms, das von der Säure stammt. In der Salzsäure tritt an die Stelle der Solvation des Pyridins durch die Carbonsäure die Solvation mit dem Hydroxoniumion H_3O^+ . Erst bei der Dissoziation des Solvatkomplexes unter Bildung des Pyridiniumions $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ erhöht sich die Frequenz mit Verlust an Streufähigkeit (Verlust an Mesomerie-Energie, da die Strukturen β und γ aus Abb. 13b weitgehend unwahrscheinlicher werden) auf den Wert 1021 cm^{-1} . Die chinoiden Struktur ist weitgehend fixiert. Die Streufähigkeit ist dabei aber immer noch größer als die der Linien bei 990 und 1030 cm^{-1} .

Bei der in Alkohol und Wasser auftretenden neuen Linie der Frequenz 1002 cm^{-1} dürfte es sich dagegen viel eher um eine Modifikation der totalsymmetrischen Pulsationsschwingung [990 (A_g) in Abb. 12] handeln. Eine solche entspricht eher einer Ringstruktur mit weitgehendem Bindungsausgleich (Abb. 13a). Die Solvation führt hier nicht bis zur Ionisation des Pyridins.

²¹⁾ Brother Columba Curron und G. T. Estol, J. Amer. chem. Soc. 72, 4575 (1950).



E1459/4

Abb. 14

Gleichgewichtslage des Protons in Pyridin-Solvat-Komplexen

Es liegt nahe, in den beiden verschiedenartigen Veränderungen der Pyridinfrequenzen die Bestätigung für das Vorliegen zweier verschiedener Arten von Wasserstoffbrückenbindungen zu sehen mit verschiedenen Gleichgewichtslagen des Protons entsprechend Abb. 14. Hinweise auf diese Tatsache findet man erstmals bei Pearson und Levine¹¹⁾ sowie Murty und Seshadri¹²⁾. Man hätte danach zu unterscheiden zwischen Mischungen von Pyridin mit Wasser bzw. „alkyliertem Wasser“ (Alkohol) und Pyridin mit Säuren. Im letzteren Falle hätte die Wasserstoffbrücke einen weit stärker heteropolaren Charakter als im ersteren Falle.

Die Meßergebnisse bei Gemischen mit Essigsäure bestätigen weitgehend Ergebnisse von Mierzecki¹³⁾²²⁾²³⁾, der wohl der Erste ist, der die neue Linie bei 1021 cm⁻¹ in Gemischen von Pyridin mit Säuren fand. Wie die eigenen Untersuchungen zeigen, tritt diese Linie in Säuregemischen von Pyridin allgemein auf, um so intensiver, je stärker die betreffenden Säuren sind.

Lakshmanan²⁴⁾ untersuchte, wie wir kürzlich erfuhren, gleichzeitig mit uns ebenfalls die Mischungen von Pyridin mit Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure (mit 20 bis 80 Mol-% Säure einschließlich), kam aber zu ganz anderen Folgerungen. Das Intensitätsmaximum der Bande bei 1006 cm⁻¹ soll danach bei 80 Mol-% erreicht werden. Angeblich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen (Dampfdruck, Viskosität, Kompressibilität und Leitfähigkeit) soll dadurch die Bildung eines Komplexes 4 RCOOH · C₅H₅N angezeigt werden. Die eigenen Messungen lassen diesen Schluß wegen der anderen Lage des Intensitätsmaximums (Abb. 3, 4 und 5) nicht zu. Offenbar konnte Lakshmanan die Bande bei 1010 cm⁻¹ nicht genügend auflösen. Die Linie bei 1021 cm⁻¹ wurde daher von ihm nicht gefunden.

Von Interesse für die Deutung der eigenen Meßergebnisse sind außer der Arbeit von Kohlrausch¹⁷⁾, der unter anscheinend sehr widrigen Umständen bei C₅H₅N · HCl selbst nur die Linie bei 1009 cm⁻¹ beobachtete, noch die Untersuchungen von Bayard²⁵⁾ über die Veränderungen des Pyridinspektrums mit

²²⁾ R. Mierzecki, Acta physica polon. 11, 329 (1953).

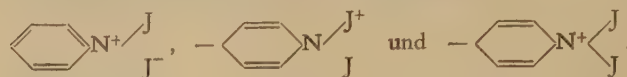
²³⁾ R. Mierzecki, Bull. Acad. polon. Sci. classe III 3, 259 (1955).

²⁴⁾ B. R. Lakshmanan, J. Indian Inst. Sci. A 36, 97 und 218 (1954).

²⁵⁾ P. Bayard, Bull. Soc. roy. Sci. Liège 12, 179 (1943).

dem p_H-Wert (p_H = 1...12) und die Leitfähigkeitsmessungen von Argenstein²⁶⁾ zur Bestimmung von Dissoziationsgrad und Säurekonstante von Pyridin und Pyridiniumchlorid in Wasser, die aber leider nicht im Original zugänglich waren. Erwähnenswert ist auch noch die Beobachtung der Linie bei 1007 cm⁻¹ in Gemischen von Pyridin mit Jod im Ultrarot durch Luck²⁷⁾ bei der Bildung der braunen Jodlösungen. Sie läßt sich auch dort auf die Rolle des Lösungsmittels Pyridin als Elektronendonator (in unserem Falle: Protonenakzeptor) zurückführen.

Ssyarkin und Anissimova²⁸⁾ schließen aus Messungen des Dipolmomentes auf die Existenz der Strukturen



Leider liegen Messungen des Dipolmomentes an Pyridiniumion und Pyridin-Carbonsäuremischungen nicht vor.

δ) Assoziation der Carbonsäuren

Nach eingehenden Studien von Malyshev²⁹⁾, Batuev³⁰⁾, Simova³¹⁾, Feneant Eymard³²⁾ und Izmailow³³⁾ darf folgende Zuordnung der Raman-Frequenzen zu den einzelnen Formen der Säuren als gesichert gelten (Tab. 5).

Tabelle 5
Raman-Frequenzen assoziierter Carbonsäuremoleküle

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure
Ringdimere	1660–1670	1665	1665–1670
Kettendimere	1724	1713	1740?
Kettenpolymere	1724 (breit)	1713 (breit)	1740 (breit)
Monomere	1730	1740	1740

Ganz allgemein sollen starke Linien dem ringförmigen und diffuse schwache Linien dem kettenförmigen Dimeren zukommen. Der Abb. 15, welche die Photometerkurven des betreffenden Bereiches wiedergibt, entnimmt man demzufolge eine Zunahme des Anteils an Ring- und Kettendimeren mit wachsender Konzentration von Carbonsäure in Pyridin. Dementsprechend geht der Solvatkomplex I mit den beiden Grenzstrukturen Ia und Ib (Abb. 16) bei Säureüberschuß in die Form II mit den Grenzstrukturen IIa und IIb über.

²⁶⁾ H. Argenstein, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 30, 855 (1956).

²⁷⁾ W. Luck, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 870 (1952).

²⁸⁾ Y. K. Ssyarkin und K. M. Anissimova, C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS. 59, 1457 (1948).

²⁹⁾ V. J. Malyshev, Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS Sér. physique] 4, 106 (1940).

³⁰⁾ M. J. Batuev, C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS. 53, 507 (1946); 52, 401 (1946); 53, 317 (1946); Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS. Sér. physique] 11, 336 (1947).

³¹⁾ P. Simova, Izvest. Bulgar. Acad. Nauk Otdel. Fiz. Mat. i Tekn. Nauki Ser. Fiz. 2, 107 (1951).

³²⁾ S. Feneant Eymard, Mém. Serv. chim. État. 37 297 (1952); C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 235, 240 (1952); J. Physique Radium 15, 325 (1954).

³³⁾ N. A. Izmailow und L. M. Kutsyna, Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 17, 740 (1953).

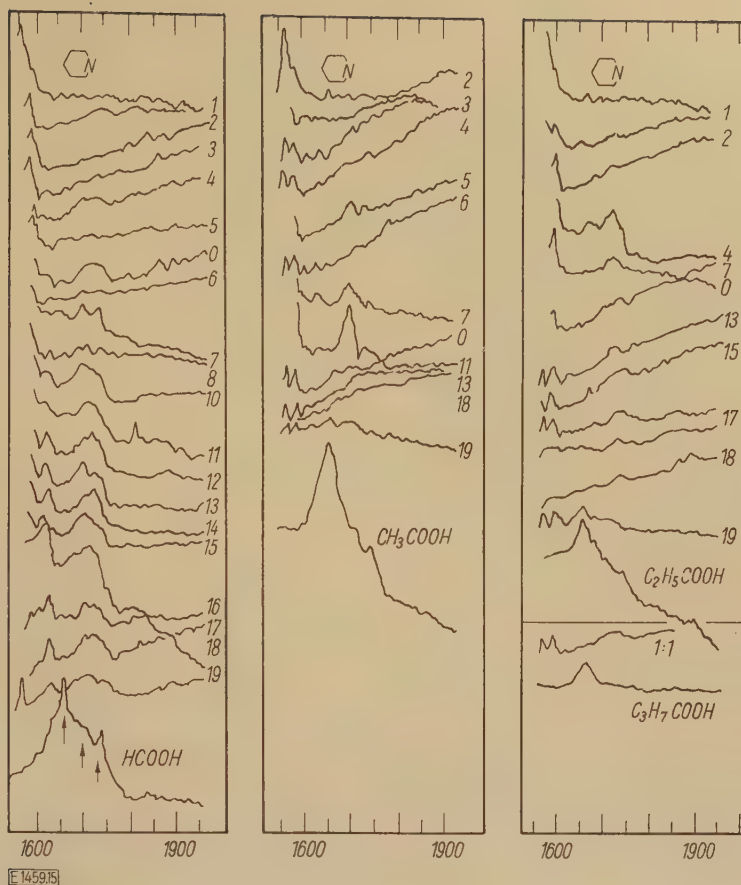


Abb. 15
(C=O)-Frequenzen von Carbonsäuren in Pyridin

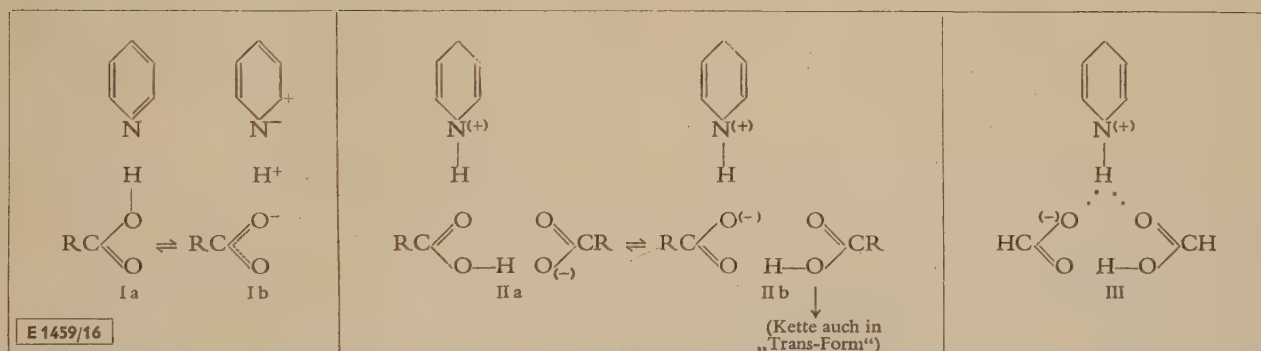


Abb. 16
Solvatkomplexe von Pyridin mit Carbonsäuren

Dies entspricht dem oben beschriebenen Dissoziationsvorgang. Von den einmal gebildeten Ringdimeren darf man kaum eine Einwirkung auf die Pyridinmoleküle erwarten. In Gemischen von Ameisensäure mit Pyridin erhält man bei großen Säurekonzentrationen aber statt der erwarteten Linie bei 1660 cm^{-1} eine starke Linie bei $1625\text{--}30\text{ cm}^{-1}$, die indes schon in der reinen Säure erkennbar ist. Es wäre möglich, daß sie bei Wechselwirkung von je zwei Säuremolekülen mit einem Pyridinmolekül in einer Konfiguration nach III durch Modifikation des Ringdimeren bedingt ist (Abb. 16), da die Linie des Ringdimeren oberhalb 66 Mol-% überhaupt fehlt. Im übrigen tritt eine Verschiebung zugunsten des Kettendimeren auf, wenn die Säurekonzentration wächst.

Es liegt nahe, Solvatation und Dissoziation von $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$ analog zu formulieren (Abb. 17).

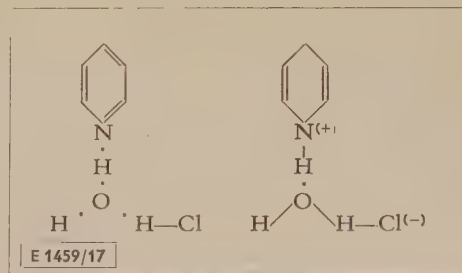


Abb. 17
Solvatkomplex von Pyridin mit Salzsäure

b) Chloroform mit Carbonylverbindungen

α) Gemische von Chloroform (A) mit Aceton (B) bzw. Butanon

Weder die Lage der (C=O)-Frequenz von Aceton noch die Lage der (C-H)-Frequenzen von Chloroform sind in den Gemischen meßbar verändert. Die konstante Lage insbesondere der (C=O)-Frequenz ist auffallend, wenn man berücksichtigt, daß diese sich nach Wolff³⁴⁾ in Gemischen mit unpolaren Lösungsmitteln infolge des veränderten Assoziationsgleichgewichtes nach höheren Frequenzen verschiebt. Alle Anzeichen wie Mischungswärmen und Volumeneffekte deuten auf eine starke Wechselwirkung von Chloroform mit Aceton hin. Aus Untersuchungen des Ultrarotspektrums gewinnt man in diesem Falle weit mehr Hinweise auf die Art der IMWW (etwa bei Buswell, Rodebush und Roy³⁵⁾ und Gordy³⁶⁾). Das Raman-Spektrum scheint zumindest in dem gewöhnlich untersuchten Spektralbereich bis 3500 cm⁻¹ zum Studium der IMWW ungeeignet.

Auch Koteswaran³⁷⁾, Joerges und Nikuradse³⁸⁾ und Nikuradse und Ulbrich³⁹⁾ konnten in den obigen Gemischen keine Veränderungen an den Linien feststellen, die auf IMWW schließen lassen.

Eigentlich müßten sich in den vorliegenden Fällen Dipolmomente und Donator-Akzeptor-Wechselwirkung verstärken. Das Ultrarotspektrum liefert tatsächlich Anzeichen für starke Brückenbindungen*).

Die zweifellos vorhandene starke IMWW äußert sich in beiden Gemischen nicht durch Veränderung der (C=O)-Frequenz. Die an die Stelle der Assoziation des Ketons tretende Solvation mit Chloroform ist sicher energetisch etwas begünstigt, doch nicht so stark, daß sie meßbare Veränderungen der (C=O)-Frequenz hervorruft.

β) Gemische von Chloroform (A) mit Propionaldehyd (B)

Hier treten im Gegensatz zu oben deutliche Linienverschiebungen und neue Linien bei 2445–2460, 2480 bis 2500 und 3040 sowie 3120 cm⁻¹ auf. Einen Überblick über die Linienverschiebungen erhält man aus Abb. 18. Hier fehlt aber leider noch die eindeutige Zuordnung der Frequenzen zu den Normalschwingungen des Propionaldehydmoleküls.

³⁴⁾ H. Wolff, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 965 (1952).

³⁵⁾ A. M. Buswell, W. H. Rodebush und M. F. Roy, J. Amer. chem. Soc. 60, 1528 (1938).

³⁶⁾ W. Gordy, J. Amer. chem. Soc. 60, 605 (1938); J. chem. Physics 7, 163 (1939).

³⁷⁾ P. Koteswaran, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. 14, Pt. 5 341 (1941).

³⁸⁾ M. Joerges und A. Nikuradse, Z. Naturforsch. 4a, 228 (1949); 5a, 25 (1950).

³⁹⁾ A. Nikuradse und R. Ulbrich, Z. Naturforsch. 8b, 413 (1953).

*) Aus Chloroform und Aceton entsteht bei Zugabe von Alkali sogar unter Wärmeentwicklung Trichlor-tertiär-Butylalkohol (Chloreton)⁴⁰⁾ ⁴¹⁾.

⁴⁰⁾ J. Schwyzer, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch technischer Produkte, Berlin 1931, S. 150.

⁴¹⁾ Nach ihrem Entdecker wurde sie Willgerodtsche Reaktion genannt.

Die (C-H)-Frequenz von Chloroform ist bei starker Verdünnung deutlich herabgesetzt. Die (C=O)-Frequenz von Propionaldehyd wird ebenfalls herabgesetzt. Die Verschiebung ist gerade noch erkennbar. Bei den übrigen verschobenen Frequenzen handelt es sich vermutlich um Deformations- und Valenzfrequenzen benachbarter (C-C)-Bindungen. Dies wäre nach allgemeinen Betrachtungen von Bhagavantam⁴²⁾ und Puranik¹⁹⁾ im vorliegenden Falle auch zu erwarten.

Es ist anzunehmen, daß insbesondere die (C-H)-Schwingung am Carbonylkohlenstoffatom durch die IMWW stark beeinflusst wird.

In Tab. 6 sind die neu auftretenden Frequenzen mit ihren Frequenz- und Intensitätsänderungen in Abhängigkeit von der Gemischnummer aufgeführt.

Tabelle 6
Neue Linien in Gemischen von Chloroform (A) mit Propionaldehyd (B)

Nr.	I (cm ⁻¹)	II (cm ⁻¹)	3040 cm ⁻¹	3120 cm ⁻¹
1	2455 (0,58)	2500 (1,22)	(1,5)	(0,83)
2	2445 (0,28)	2480 (0,58)	(0,82)	(0,3)
3	2460 (0)	2500 (0,2)	(0,8)	(0,3)
5	2440 (0)	2490 (0,2)	(0,8)	(0,3)
7	2440 (00)	2490 (0)	(0,8)	(0,3)
9	2445 (00)	2498 (0)	(0,75)	(0,28)

Die Trübung der Gemische bewirkte einen starken Untergrund der Spektren. Die Meßergebnisse sind daher nicht sehr zuverlässig. Die Linien unter I und II in obiger Tabelle liegen in Bereichen, in denen man bei Wasserstoffbrückenbindungen neue Frequenzen erwartet. Ihre Existenz ist in den Spektren gesichert. Dafür spricht auch der Gang ihrer Intensitäten. Für die beiden anderen Linien mit ihrer auffallenden Intensitätskonstanz scheint dies nicht zu gelten. (Bei genau 3046 cm⁻¹ liegt eine Quecksilberlinie.) 3120 cm⁻¹ könnte die Frequenz einer modifizierten (C-H)- oder einer neuen (O-H)-Bindung sein.

c) Gemische von Ameisen- bzw. Essigsäure (A) mit Dioxan (B) α) Linienverschiebungen und Linienzuordnung

In Gemischen von Dioxan mit Carbonsäuren äußert sich die starke IMWW in einer deutlichen Verschiebung zahlreicher Dioxanfrequenzen. In den Abb. 19 und 20 ist die Abhängigkeit der Frequenzverschiebungen von der Säurekonzentration aufgetragen. Die verhältnismäßig große Anzahl der veränderten Frequenzen hat man der Struktur des Dioxanmoleküls zuzuschreiben, dessen Sesselform als gesichert gilt.

In Carbonylverbindungen werden bevorzugt Veränderungen der charakteristischen (C=O)-Frequenzen studiert, wenn man die IMWW mittels Wasserstoffbrücken untersuchen will. Ähnlich hat man im vorliegenden Falle sein Augenmerk auf alle Frequenzen zu richten, die Schwingungen von Atomgruppierungen zukommen, welche der IMWW besonders stark ausgesetzt sind. Man hat dann auch hier teils einen Anstieg, teils ein Absinken der charakteristischen Frequenzen zu

⁴²⁾ S. Bhagavantam, J. Physique Radium 15, 513 (1954).

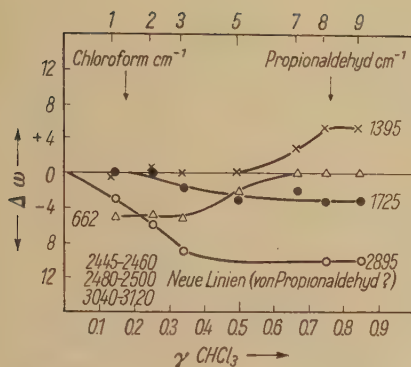


Abb. 18

Frequenzen von Chloroformlinien in Gemischen mit Propionaldehyd

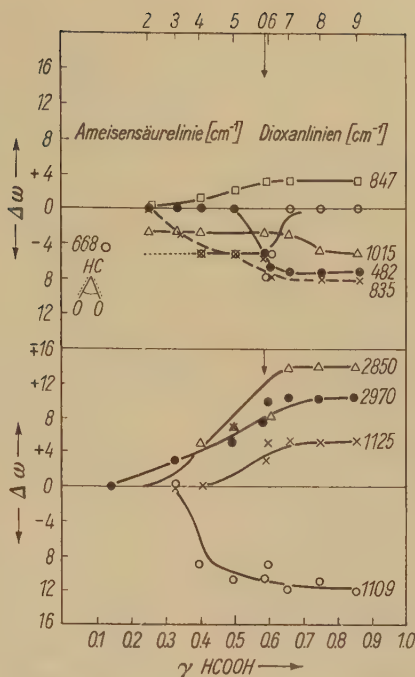


Abb. 19

Frequenzen von Dioxanlinien in Gemischen mit Ameisensäure

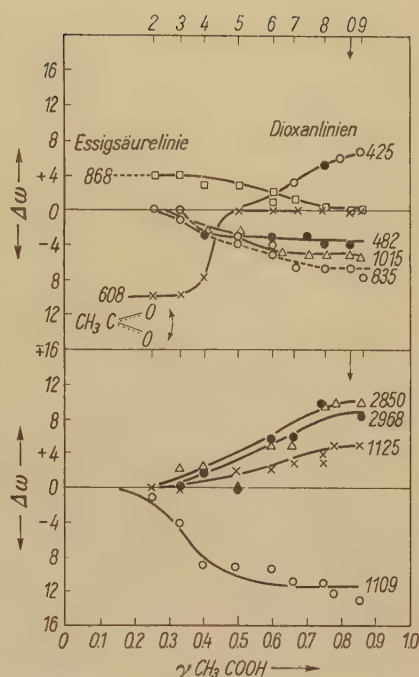


Abb. 20

Frequenzen von Dioxanlinien in Gemischen mit Essigsäure

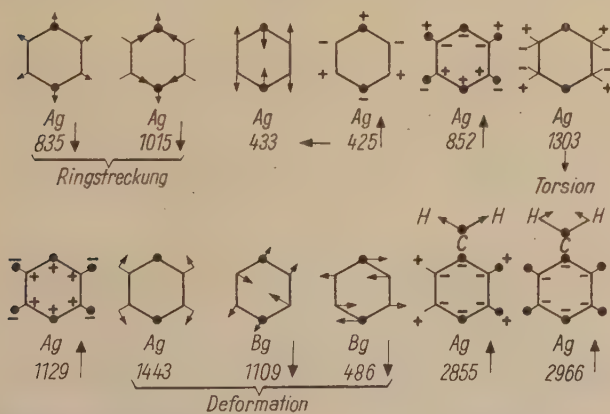
erwarten. Wie bei Pyridin ist auch bei Dioxan für gesicherte Aussagen eine Zuordnung der Frequenzen zu bestimmten Normalschwingungen die Voraussetzung. Symmetrieeigenschaften, Auswahlregeln und Schwingungsformen sind Arbeiten von Ramsay⁴³⁾ und Malherbe und Bernstein⁴⁴⁾ entnommen, wobei hier im Zweifelsfalle die Angaben der letzteren Arbeit bevor-

zugt wurden. Eine Übersicht über die wichtigsten Schwingungsformen vermittelt Abb. 21.

Beim Vergleich mit Pyridin ist zu beachten, daß den Schwingungsklassen hier entsprechend der anderen Symmetrie (C_{2h}) des Dioxansessels andere Bezeichnungen zukommen, da die Lage der Z-Achse hier senkrecht zur Richtung steht, in welcher die Bildung von Wasserstoffbrücken anzunehmen ist. Die Richtungen der von den beiden Sauerstoffatomen ausgehenden Brücken sind in der auf der Achse $C_2(Z)$ senkrechten Symmetrieebene $\sigma_h(x, y)$ enthalten. Läßt man dies außer Acht, so gelangt man leicht zu Fehlschlüssen, wenn man die Abhängigkeit des Vorzeichens der Linienverschiebung von der Art der Schwingungsklasse verallgemeinern will und Moleküle verschiedener Symmetrie miteinander vergleicht. Solange man nur die Frequenzen bestimmter Bindungen (z. B. $C=O$) betrachtet, erübrigt sich natürlich solche Vorsicht. Pyridin und Dioxan sind in dieser Hinsicht wegen ihrer unterschiedlichen Symmetrien deshalb etwas ausführlicher behandelt.

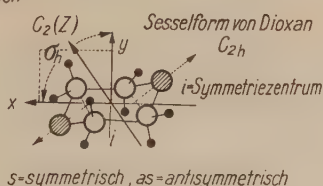
Nicht alle Linienverschiebungen indessen resultieren aus der Veränderung der Frequenz einer Schwingung. In einigen Fällen können sie durch einen Wechsel im Intensitätsverhältnis zweier benachbarter Linien der verschiedenen Gempartners, manchmal auch durch einen Wechsel im Intensitätsverhältnis zweier Linien desselben Gempartners vorgetauscht sein. Allein im letzteren Falle lassen sich daraus Aussagen über die Art der IMWW gewinnen (z. B. $425 \rightarrow 433 \text{ cm}^{-1}$).

In den Bildern der Normalschwingungen geben die Pfeile sinngemäß Verschiebungen der Atome in der jeweiligen ihnen gemeinsamen Ebene (z. B. der $(C-O-C)$ -Ebene), die Vorzeichen dagegen Schwingungen senkrecht dazu an, da eine



Dioxan Klasse	Symmetrieelemente $C_2(Z)$	$\sigma_h(x, y)$	i
Ag	s	s	s
Au	s	as	as
Bg	as	as	s
Bu	as	s	as

[14532]



s=symmetrisch, as=antisymmetrisch

Abb. 21

Normalschwingungen von Dioxanmolekülen (in cm^{-1})

⁴³⁾ P. A. Ramsay, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 190, 562 (1947).

⁴⁴⁾ F. E. Malherbe und H. J. Bernstein, J. Amer. chem. Soc. 74, 4408 (1952).

Berücksichtigung der Sesselstruktur bei Projektion des Moleküls in Richtung senkrecht zur Ebene durch die vier Kohlenstoffatome nicht möglich ist. Man müßte sonst zu jeder Teil-schwingung noch den Aufriß angeben.

Beim genauen Studium der Normalschwingungen kommt man zum Ergebnis, daß sämtliche Schwingungen, bei denen sich hauptsächlich der Abstand der beiden Sauerstoffatome ändert, (Schwingungen in Richtung der Wasserstoffbrücken) infolge der IMWW in der Frequenz erniedrigt werden. Schwingungen der Sauerstoffatome senkrecht zur Brückenbindung werden dagegen in der Frequenz erhöht. Beides läßt auf die Bevorzugung einer bestimmten Richtung durch die Brückenbindung und auf eine verhältnismäßig große „Kraftkonstante“ der Brückenbindung schließen. Setzt man den ganzen Dioxanring in Analogie zu einer einzigen der IMWW ausgesetzten Bindung, so handelt es sich bei den erniedrigten Frequenzen um „Valenzschwingungen“, bei den erhöhten Frequenzen um „Deformationsschwingungen“ („Wedel- und Pendelschwingungen“), bei denen bevorzugt der Valenzwinkel der Brückenbindung (die Richtung der Achse durch die beiden Sauerstoffatome) verändert wird.

Daß der Grenzwert der Verschiebung bei etwa 66,6 Mol-% Säure erreicht wird, erscheint plausibel. Dann sind nämlich die Dioxanmoleküle gerade mit je zwei Säuremolekülen (entsprechend den beiden Akzeptorzentren) unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken solvatisiert.

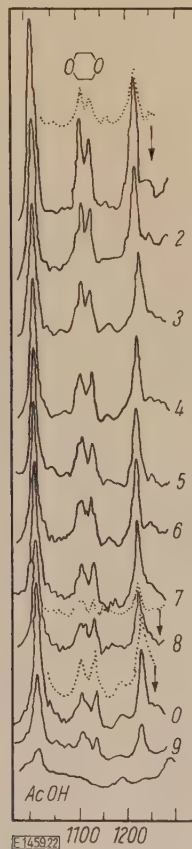


Abb. 22

Dioxanlinien bei 1109 cm^{-1} und 1129 cm^{-1} in Gemischen mit Essigsäure

Abb. 22 enthält die Photometerkurven der Gemische von Essigsäure mit Dioxan im Bereich von 1000 bis 1300 cm^{-1} . (Direkt registrierte Kurven sind punktiert.) Abb. 23 enthält noch einmal einen vergrößerten Ausschnitt. Dabei sind die Kurven aus Abb. 22 ineinandergeschoben. An einer Schulter bei 1098 cm^{-1} erkennt man deutlich das Anwachsen desjenigen Anteils der Dioxanmoleküle, die der IMWW mit den Säuremolekülen unterliegen. Ein, wenn auch geringer, Anteil von vielleicht assoziierten Molekülen findet man dem Spektrum zufolge auch schon in reinem Dioxan. Das Maximum der Bande bei 1100 cm^{-1} verschiebt sich mit zunehmender Säurekonzentration entlang der punktierten Linie (Abb. 23) nach tieferen Frequenzen, weil der

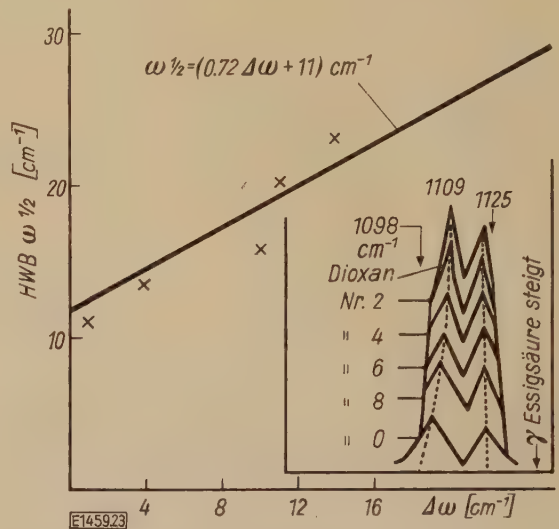


Abb. 23

Halbwertsbreite der Dioxanlinie bei 1109 cm^{-1} als Funktion der Linienverschiebung

relative Anteil an der Schwingung behinderter Moleküle zunimmt. Die Schulter bei 1098 cm^{-1} bleibt erhalten und nimmt im Verhältnis zur Gesamtbande an Intensität zu. Eine Verschiebung in entgegengesetzter Richtung erleidet dagegen die Frequenz des Maximums der Bande bei 1129 cm^{-1} . Bei der Linie 1109 cm^{-1} handelt es sich um eine typische Verschiebung des Bandenschwerpunkts. Demzufolge ist auch die Halbwertsbreite von der Verschiebung abhängig, wie Abb. 23 für die Frequenz 1109 cm^{-1} zeigt. Bei Ultrarotmessungen findet man nach Huggins und Pimentel⁴⁵⁾ in solchen Fällen gewöhnlich eine lineare Abhängigkeit der Form

$$\omega_{1/2} = (0,72 \Delta\omega + 2,5) \text{ cm}^{-1}. \quad (2)$$

Im vorliegenden Falle ergibt sich für den konstanten Betrag statt $2,5\text{ cm}^{-1}$ der Wert 11 cm^{-1} , was innerhalb der von den Verfassern angegebenen Grenze des quadratischen Fehlers ($\pm 12\text{ cm}^{-1}$) liegt und vielleicht auch von der benutzten spektralen Spaltbreite abhängt.

Vielleicht ließe sich durch Messung der Halbwertsbreite und der integralen Intensität in photoelektrisch gewonnenen Raman-Spektren analog zu den Meß-

⁴⁵⁾ C. H. Huggins und G. C. Pimentel, J. physic. Chem. 60, 1615 (1956).

ergebnissen bei Ultrarotspektren auch in anderen Fällen, wo eine Wasserstoffbrücke vorliegt, mehr über die Einzelheiten der IMWW gewinnen. Das obige Beispiel soll dazu nur anregen, da die eigenen Messungen an photographisch erhaltenen Spektren eine solche Auswertung im allgemeinen nicht mit der nötigen Genauigkeit gestatten.

Die beobachteten Linienverschiebungen entsprechen in fast allen Einzelheiten den Meßergebnissen von Simon und Fehér⁴⁶⁾ an Gemischen von Dioxan mit Wasser bzw. Hydroperoxyd. Hier erreicht die Verschiebung der Frequenzen 433 cm⁻¹ und 1108 cm⁻¹ die Maximalwerte + 11 bzw. - 19 cm⁻¹ (H₂O₂). Bei der Frequenz 2853 cm⁻¹ erreicht sie die Werte + 12 bzw. + 20 cm⁻¹, bei der Frequenz 2968 cm⁻¹ die Werte + 12 bzw. + 23 cm⁻¹. Die größeren Verschiebungen werden stets bei Hydroperoxyd beobachtet. Hiermit bildet Dioxan anscheinend besonders starke Solvatkomplexe.

Wasser und Hydroperoxyd sind unter den von Simon und Fehér gewählten Gemischpartnern des Dioxans die einzigen mit einer (O-H)-Bindung. Auch bei den anderen gewählten Lösungsmitteln beobachteten sie Verschiebungen der Dioxanlinien, doch mit anderen Vorzeichen und maximalen Verschiebungen bis zu nur etwa ± 6 cm⁻¹. Dies spricht für eine andere Art der IMWW ohne Bildung von Wasserstoffbrücken. Über Mischungen von Dioxan mit Wasser findet man auch bei Williamson⁴⁷⁾ ähnliche Ergebnisse wie oben.

Genaue Angaben über Gemische von Essigsäuren mit Dioxan unter Berücksichtigung der Frequenz- und Intensitätsänderungen der Raman-Linien findet man bei Michel⁴⁸⁾. In neueren Untersuchungen von Wasser-Dioxan-Gemischen durch Feodosiev, Osipov und Morozova⁴⁹⁾ sowie Fauconnier und Harrand⁵⁰⁾ wird die Wirkung von Wasserzusätzen auf die Dioxanfrequenzen unter Berücksichtigung von Wasserstoffbrückenbindungen ausführlich diskutiert. In der letzteren Arbeit werden auch erstmalig Schwingungen mit und ohne Beteiligung der Sauerstoffatome des Dioxanrings voneinander nach Art ihrer Veränderung durch die IMWW unterschieden. Die Annahme der Existenz von Wasserstoffbrücken wird durch die Ergebnisse der Untersuchungen des dielektrischen Verhaltens von Dioxan-Wasser-Gemischen durch Cook⁵¹⁾ gestützt. Obwohl derartige Untersuchungen an Carbonsäuregemischen nicht vorliegen, lassen sich die Ergebnisse doch darauf übertragen.

Die Ringsauerstoffatome des Dioxans sind für die Protonen stärkere Akzeptoren als die Sauerstoffatome der Säurereste selbst (und gewiß aktiver als in normalen Äthern), sonst käme es nicht zur Zerstörung der ringförmigen Carbonsäuredimeren, die ja selbst im gasförmigen Zustand stabil sind, und damit zur Ausbildung eines Siedemaximums in Gemischen mit Carbonsäuren.

Nach Ssyarkin und Anissimova²⁸⁾ bildet Dioxan in vollkommener Analogie zu Pyridin mit Jod und Brom

⁴⁶⁾ A. Simon und F. Fehér, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 688 (1936).

⁴⁷⁾ R. C. Williamson, Physic. Rev. (2) 56, 848 (1939).

⁴⁸⁾ G. Michel, Spectrochim. Acta [London] 5, 218 (1952).

⁴⁹⁾ N. N. Feodosiev, O. A. Osipov und G. K. Morozova, Журнал Общей Химии [J. Chim. gén.] 24, 1540 (1954).

⁵⁰⁾ C. Fauconnier und M. Harrand, Ann. physique (13) 1, 5 (1956).

⁵¹⁾ M. F. Cook, Trans. Faraday Soc. 47, 751 (1951).

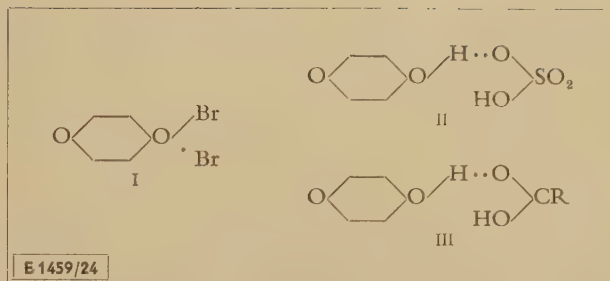


Abb. 24
Oxoniumverbindungen von Dioxan

Komplexe nach Art von Struktur I (Abb. 24). Mit Schwefelsäure werden Oxoniumkomplexe nach Art von Struktur II gebildet. Der dazu analoge Komplex mit Carbonsäuren muß demnach die Form (III) haben. An das Carbonsäuremolekül kann bei großer Säurekonzentration noch ein weiteres Säuremolekül gebunden sein (Dimerisation).

β) Veränderungen der (C=O)-Frequenzen der Carbonsäuren in Dioxan

Der Abb. 25 entnimmt man bei Gemischen mit Ameisensäure eine zunehmende Zerstörung der Ringdimeren mit wachsender Dioxankonzentration (Frequenzen der Carbonsäurepolymeren siehe Tab. 5. Die

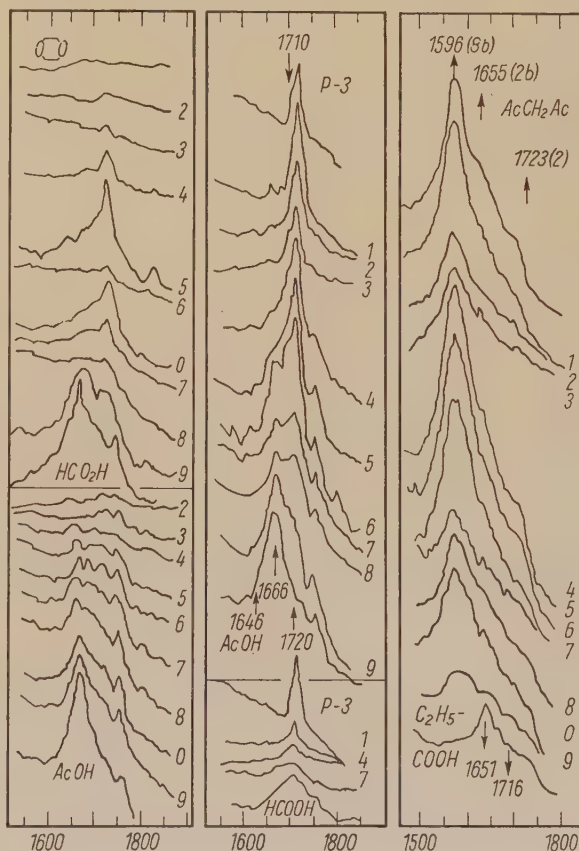


Abb. 25
(C=O)-Frequenzen

- a) von Ameisen- und Essigsäure in Dioxan
b) von Ameisen- und Essigsäure in Pentanon-3
c) in Gemischen von Acetylacetone mit Propionsäure

Dimerbande ist in stark verdünnten Gemischen vollkommen verschwunden; nur noch die Bande der Einzelmoleküle ist erkennbar.

Analoge Veränderungen erleidet die Struktur der (C=O)-Bande bei Essigsäure mit wachsender Verdünnung. Schließlich erkennt man nur noch zwei schmale Banden bei 1750 (monomer) und 1725 cm^{-1} mit einer Begleitbande bei 1708 cm^{-1} , die man dem Säuremolekül in der Konfiguration III (Abb. 24) zuschreiben kann. Den Abb. 19 und 20 entnimmt man eine Verschiebung auch der Säurefrequenzen.

In Ameisensäure tritt mit zunehmender Verdünnung bei 1635 cm^{-1} eine neue Bande als Schulter der Bande bei 1660 cm^{-1} auf. Sie tritt am deutlichsten in Nummer 5 hervor und kann von der Säure in der Oxoniumstruktur (Abb. 24) herrühren, da sie nahe bei der Dimerbande liegt, welche dem offenen Dimeren entspricht und als Schulter schon in reiner Ameisensäure auftritt.

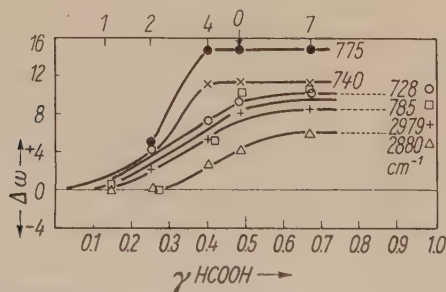
Die Dimerbande von Essigsäure bei 1665 cm^{-1} ist in Analogie dazu bei 95 Mol-% Dioxan nach etwa 1640 cm^{-1} verschoben.

Die Meßergebnisse bei Essigsäuregemischen bestätigen die Werte in der Arbeit von Michel¹⁴⁸). Dort wird außerdem eine Verschiebung der Linie bei 600 cm^{-1} (von Essigsäure) nach 610 cm^{-1} bei Verdünnung im Molverhältnis 1:1 angegeben. Sie kann dadurch hervorgerufen sein, daß die Intensität der im Mittel bei 608 cm^{-1} liegenden Linie mit Dioxanzusatz langsamer abnimmt als die der in reiner Säure stärkeren, benachbarten Linie bei 621 cm^{-1} . Da beide Banden eine Halbwertsbreite von etwa 15 cm^{-1} besitzen und bei Verdünnung nach tieferen Frequenzen hin abgeschwächt sind, wächst im Zwischengebiet die Intensität bei 610 cm^{-1} mit zunehmender Verdünnung an, auch wenn die Linie bei 608 cm^{-1} nach tieferen Frequenzen verschoben wird. So wird das Maximum einer Bande bei 610 cm^{-1} vorgetäuscht.

d) Gemische von Carbonsäuren (A) mit Ketonen (B)

a) Gemische von Ameisen- bzw. Essigsäure (A) mit Pentanon-3 (Diäthylketon) (B)

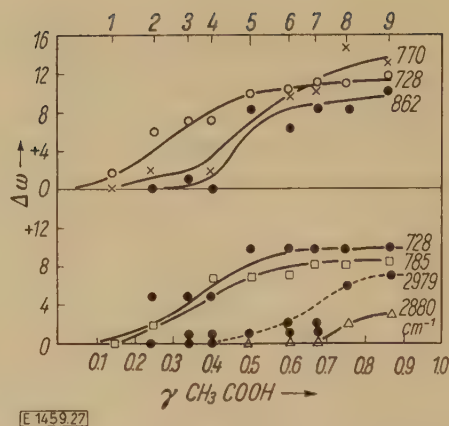
Die gemessenen Frequenzverschiebungen der Linien von Pentanon-3 in Abhängigkeit von der Säurekonzentration entnimmt man den Abb. 26 und 27. Hiernach werden alle Frequenzen bei Säurezusatz erhöht. Dies gilt aber nur für die stärkeren Linien, die im ganzen Konzentrationsbereich genau vermessen werden konnten. Frequenzerniedrigungen bei den schwächeren Linien sind nicht ausgeschlossen. Dieser Mangel der Meßergebnisse wiegt aber nicht allzuschwer, weil die



[E 1459/26]

Abb. 26

Frequenzen von Pentanon-(3)-Linien in Gemischen mit Ameisensäure



[E 1459/27]

Abb. 27

Frequenzen von Pentanon-(3)-Linien in Gemischen mit Essigsäure

Zuordnung der Frequenzen zu den Normalschwingungen fehlt. Man kann darum ohnehin keine genaueren Aussagen über die IMWW machen.

Auch das Studium der (C=O)-Frequenzen gestaltet sich wegen der Überlagerung der Linien von Keton und Säure schwierig. Die folgenden Veränderungen mit wachsender Konzentration an Ameisensäure (HCOOH) bzw. Essigsäure (AcOH) sind aber deutlich aus Abb. 25 b zu entnehmen:

Mit Ameisensäure (unterer Teil von Abb. 25 b) tritt in Gemisch Nummer 7 eine schwache Bande bei 1670 cm^{-1} auf. Diese Linie dürfte zu einem Ringdimeren gehören. Sie kann in den anderen Gemischen nicht mehr beobachtet werden. Auch die Monomerbande bei 1730 cm^{-1} wird nicht beobachtet. Sie führt lediglich zu einer Verbreiterung der Linie von Pentanon-3 bei $1710 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ in Richtung höherer Frequenzen.

Mit Essigsäure (oberer Teil von Abb. 25 b) kann man die Bande des Monomeren bei 1730 cm^{-1} noch im Gemisch Nummer 2 deutlich erkennen. Die Bande des Kettendimeren wird von der Pentanonfrequenz $1710 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ (C=O) überlagert, deren Schulter bei 1695 cm^{-1} in Gemisch Nummer 6 deutlich ausgeprägt ist. Die Ringdimerbande von Essigsäure kann man in diesem Gemisch noch deutlich erkennen. Mit zunehmender Verdünnung verschiebt sich ihr Maximum nach dem Wert 1650 cm^{-1} (Gemisch Nummer 1). Es ist sehr unwahrscheinlich, daß diese neue Bande ebenfalls zu einem Dimeren gehört. (Vermutlich die (C=O)-Frequenz von solvatisiertem Pentanon-3.)

β) Gemische von Propionsäure (A) mit Acetylaceton (B)

Acetylaceton (Pentandion-2,4) kann mit Hilfe seiner beiden Carbonylgruppen (zwei Akzeptorzentren) nach Übergang in die Enolform bei weitgehendem Bindungsausgleich gemäß Abb. 28 nach Sidgwick und Wheland¹⁴⁹) eine intramolekulare Wasserstoffbrücke bilden. Dies ist der Grund für Entmischungen in Systemen von Acetylaceton mit Partnern ohne Protonendonatoren oder mit Protonen, die schon in anderen intramolekularen Wasserstoffbrücken gebunden sind oder an der Polymerisation beteiligt sind.

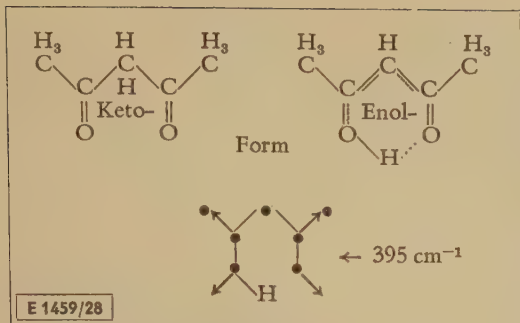


Abb. 28
Keto- und Enolform von Acetylacetone

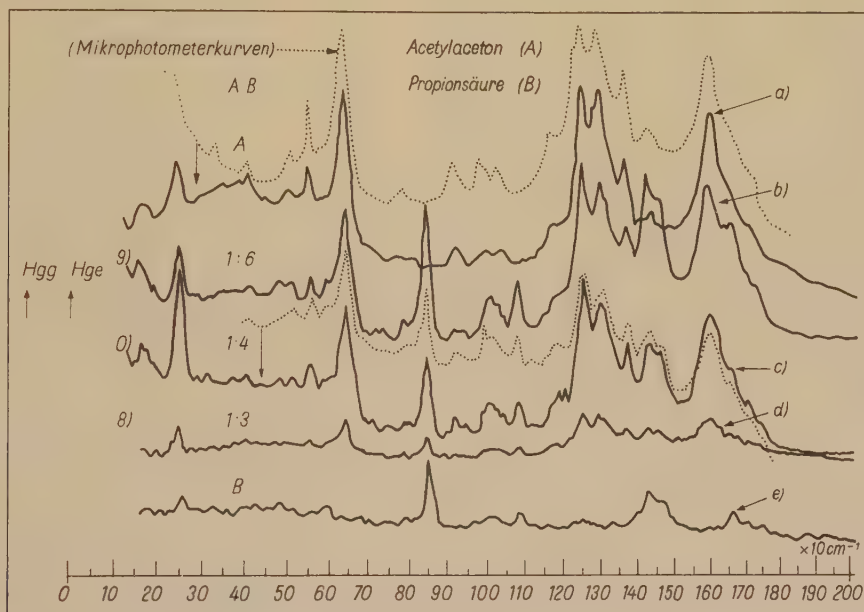
Nach den Vorstellungen von Ewell⁵⁾ müssen beim Zumischen der Propionsäure intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken miteinander in Konkurrenz treten. Das Auftreten eines Siedemaximums im System dieser beiden Komponenten spricht demnach eindeutig für das Überwiegen der Solvatationstendenz und die Zerstörung intramolekularer Wasserstoffbrücken. Dies ist nur möglich, wenn dabei Energie gewonnen wird. Während die

Säuren die Ketoform stärker hervor. Diese kann statt der einen intramolekularen zwei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Dazu müssen die Brücken der Säuredimeren gelöst werden. Offenbar erfordert dieser Prozeß weniger Energie, als bei dem anderen Prozeß frei wird.

Auch nach Untersuchungen im Ultrarotspektrum von Kuratani⁵³⁾ ist Acetylacetone in unpolaren Lösungsmitteln leichter enolisierbar als in polaren Lösungsmitteln.

Bei der Untersuchung des Raman-Spektrums von Acetylacetone gewinnt man Aussagen über das Verhältnis der beiden Formen durch Messung der Intensitäten der (C=C)-Frequenzen bei 1610 cm⁻¹ und der (C=O)-Frequenzen bei 1720 cm⁻¹.

Wertvolle Hinweise für eine sichere Zuordnung der Normalschwingungen, insbesondere des Kettengerüsts und des Ringsystems in der Enolform, liefern die neueren Untersuchungen des Ultrarotspektrums von Acetylacetone, der Lösungsmittel- und Temperatureffekte sowie des Deuteroderivates und der Chelate mit einwertigen Metallen durch Mecke und Funck⁵⁴⁾.



E 1459.29

Abb. 29
Registrierdiagramme von Acetylacetone-Propionsäure-Gemischen
Aufnahmedaten

Kurve	s ₁ (μ)	s ₂ (μ)	Filter	I (Amp)	U (Volt)	E	t (sec)	v (mm/min)	T'
a)	200	200	blau	5,55	1000	3	1/4	8	2
b)	200	200	blau	5,8	1200	4	2	1	2
c)	200	200	blau	5,6	1100	4	1/2	4	2
d)	175	150	blau	6,7	1000	4	1/4	4	1
e)	100	100	blau	5,74	1200	3	1/4	16	4

Enolform in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan begünstigt wird [Shigorin⁵²⁾ will in Hexanlösung sogar Dienolformen nachgewiesen haben], tritt somit in

⁵²⁾ D.N. Shigorin, Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS Sér. physique] 14, 395 (1950); 17, 596 (1953).

Die Registrierdiagramme (Abb. 29) zeigen die Veränderungen des Spektrums von Acetylacetone bei Ver-

⁵³⁾ K. Kuratani, Rep. Inst. Sci. Technol. Univ. Tokyo 6, 217 (1952).

⁵⁴⁾ R. Mecke und E. Funck, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 1124 (1956).

dünnung mit Propionsäure (bei 30 °C). Die Mikrophotometerkurven lassen die Veränderungen der (C=O)-Frequenzen beider Partner erkennen (Abb. 25c). Unter Benutzung der Mikrophotometerkurven aller untersuchten Gemische ergeben sich mit zunehmender Säurekonzentration die folgenden Veränderungen:

1. Die Intensitäten aller Linien zeigen mit Ausnahme der Linie bei 1596 cm⁻¹ einen normalen Gang. (Die Streufähigkeit ist konstant.)

2. Die Linien bei 400 und 508 cm⁻¹, welche nach Mecke und Funck⁵⁴) im Bereich der (O··H-O)-Schwingungen der Wasserstoffbrücke liegen, sind noch bei großen Verdünnungen erkennbar.

3. Die Lage der Frequenzen 639 cm⁻¹ wird mit zunehmender Linienverbreiterung unsicherer. Möglicherweise gehört sie ebenfalls zu den symmetrischen (O··H-O)-Schwingungen. Die zugehörige antisymmetrische Schwingung gibt sich durch eine schwache Linie bei 2500 cm⁻¹ zu erkennen.

4. Die Bande bei 783 cm⁻¹ bleibt trotz zunehmender Verbreiterung erkennbar. (Das kann aber auch durch eine Hg f-erregte Linie der Propionsäure verursacht sein.)

5. Bei 920 cm⁻¹ bleibt eine Bande erhalten. Ihr soll nach Anm. 54 die Schwingung der CH₃-Gruppen gegen den Rumpf des Moleküls entsprechen. Sie bekommt bei 930 cm⁻¹ einen Begleiter (symmetrische und antisymmetrische Schwingungen).

6. Die Intensität der (C—C)-Frequenz bei 1246 cm⁻¹ nimmt gegenüber der (C—O)-Frequenz bei 1298 cm⁻¹ ab, die Linie bei 1368 cm⁻¹ dagegen nimmt zu (CH₃-Frequenz).

Mehr Einzelheiten über die Intensitäten enthält die Tab. 7.

Tabelle 7

Intensitäten und Intensitätsverhältnisse der Linien von Acetylaceton (A) in Propionsäure (B)

A:B	Nr.	$\frac{I_{1246}}{I_{1298}}$	$\frac{I_{1246}}{I_{1596}}$	I_{1655}	I_{1723}	$\frac{I_{1655}}{I_{1723}}$	$\frac{I_{1596}}{I_{1655}}$	$\frac{I_{1596}}{I_{1723}}$
A	—	1,05	1,1	3,7	2,0	1,85	1,81	8,15
6:1	1	1,14	1,17	2,5	1,18	2,12	2,06	4,46
3:1	2	1,23	1,3	1,4?	0,87	—	2,5	4,0
2:1	3	1,18	1,1	2,5	0,8	3,13	1,64	4,0
3:2	4	1,28	1,1	3,4	1,40	3,7	1,84	3,88
1:1	5	1,22	1,13	3,16	0,8	3,93	—	3,89
2:3	6*	1,16	1,03	2,0	0,8	4,5	—	4,0
1:2	7	1,22	1,09	2,0	0,5	4,0	—	—
1:3	8	1,22	1,15	1,2	0,4	3,0	—	—
1:3,16	0	1,3	0,92	1,07	0,3	3,57	0,55	2,25
1:6	9	1,6?	1,12	0,62	0,2	3,1	—	1,0?

Zunächst fällt die Konstanz der Werte von I_{1246} , I_{1298} und I_{1246}/I_{1596} auf. (Die stärkeren Abweichungen bei größeren Verdünnungen beruhen auf der relativ geringeren Meßgenauigkeit bei schwachen Schwärzungen.)

Bei 1655 cm⁻¹ und 1723 cm⁻¹ liegen die Frequenzen von (C=O)-Valenzschwingungen. Ein deutliches Anwachsen der Intensitätsverhältnisse beider bedeutet Anwachsen der Intensität der Bande bei 1655 cm⁻¹, wo-

durch der Wert des Verhältnisses I_{1596}/I_{1655} absinkt. Wie der Verlauf von I_{1596}/I_{1723} zeigt, nimmt I_{1596} außerdem stark ab. Säurezusatz verschiebt demnach das Gleichgewicht zugunsten der Ketoform. Vermutlich wird die (C=O)-Bindung durch die Wechselwirkung mit dem Säureproton stark stabilisiert. Dadurch wird der Bindungsausgleich über mesomere Grenzstrukturen (intramolekulare Wasserstoffbrücke in der Enolform) behindert (Abb. 28).

Bei den in der Frequenz veränderten Linien 395, 825, 1435 und 2968 cm⁻¹ (Abb. 30) handelt es sich der Reihe

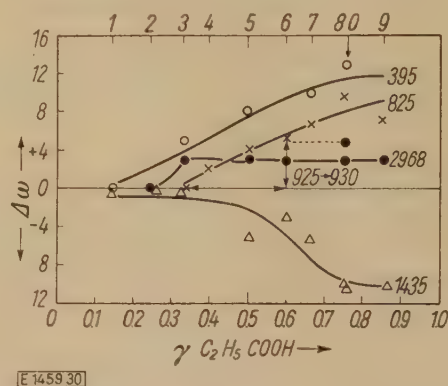


Abb. 30.

Frequenzen der Linien von Acetylaceton in Gemischen mit Propionsäure

nach um eine Brückenschwingung mit Bindungsausgleich (Abb. 28), eine (C—H)-Schwingung senkrecht zur Molekülebene, eine antisymmetrische (CH₃)-Schwingung und eine (C—H)-Schwingung ungeklärten Typs. Der Grenzwert der Verschiebung wird erst bei etwa 75 Mol-% Säure erreicht (Azeotrop!). (Molverhältnis 3:1.)

Eine Modellrechnung für eine sichere Schwingungszuordnung liegt leider bei Acetylaceton noch nicht vor. Lecomte⁵⁵) versucht eine solche nur bei Metallchelaten.

Die Photometerkurven der (C=O)-Frequenzen von Acetylaceton und Propionsäure (Abb. 25c) gestatten wegen der gegenseitigen Überlagerung keine so präzisen Aussagen wie die Kurven der anderen Gemische. Die Linie bei 1596 cm⁻¹ von Acetylaceton erfährt mit zunehmender Verdünnung eine beträchtliche Verbreiterung. Für genauere Messungen ist ihre Struktur zu wenig aufgelöst. Die Verbreiterung ist aber sicher durch die Störung des Bindungsausgleichs (Abb. 28) bedingt. An seine Stelle tritt die Wechselwirkung der Carbonylgruppen mit den Säureprotonen, wodurch die mesomere Enolstruktur gestört wird. Die Protonisierung der Enolstruktur wird durch das Proton der Säure zurückgedrängt [in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Kuratani⁵³)].

Zusammensetzung azeotroper Gemische

Da die Zusammensetzung eines azeotropen Gemisches weitgehend von dem Dampfdruck abhängt, darf man aus den spektroskopisch ermittelten Verhältnissen in den

⁵⁵) J. Lecomte, Discuss. Faraday Soc. 9, 125 (1950).

Gemischen von der Zusammensetzung des Azeotrops bei Zimmertemperatur und Normaldruck nicht ohne weiteres auf die Vorgänge bei der azeotropen Destillation schließen. Dazu wäre eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Solvation und eine Aufnahme der Raman-Spektren in der Dampfphase die Voraussetzung. Man darf aber annehmen, daß sich an der Natur der IMWW bei Temperaturerhöhung nur wenig ändert und die spektroskopisch ermittelten Solvatstrukturen mit Brückenbindungen ähnlich wie die Ringdimere der Carbonsäuren auch im Dampfzustand größtenteils erhalten bleiben und die Zusammensetzung des Azeotrops beeinflussen. Experimentelle Beweise dafür stehen aber noch aus. Des Interesses halber, welches diese Frage verdient, sind Gemische von der Zusammensetzung des Azeotrops (Nummer 0) unter die Mischungen mit aufgenommen worden. Auf mögliche Zusammenhänge zwischen der Solvation (angezeigt durch Grenzwerte von Linienverschiebungen) und azeotroper Zusammensetzung ist an geeigneter Stelle hingewiesen worden.

Die Größe der Abweichung vom idealen Verhalten (vom Raoult'schen Gesetz für die Dampfdrucke) kann man durch die im binären System auftretende maximale Siedepunkterhöhung ΔT der höhersiedenden Komponente charakterisieren [Kirejew⁵⁶]. (Siehe Tab. 1 und die zugehörige Erläuterung.)

Die vorliegenden Untersuchungen über die Art der speziellen IMWW liefern folgende qualitative Anhaltspunkte für die Beeinflussung von ΔT :

1. ΔT wächst mit zunehmendem Ionencharakter der Brückenbindung.

2. ΔT wächst mit der Anzahl N der möglichen Konfigurationen, die zur Bildung einer intermolekularen Wasserstoffbrücke führen.

3. ΔT nimmt mit wachsendem Molekulargewicht der Moleküle der Solvathülle (Säurerest R, Alkylrest) ab.

Die IMWW beeinflusst vermutlich auch andere Gemischeigenschaften, die vom regulären Verhalten abweichen, durch die Bildung von Wasserstoffbrücken.

Bei der Bildung neuer Wasserstoffbrückenbindungen in binären Systemen wurden folgende Veränderungen im Raman-Spektrum beobachtet:

$$1. \quad \omega \rightarrow \omega' \geq \omega; \quad \frac{I}{\gamma} \rightarrow \frac{I'}{\gamma} > \frac{I}{\gamma}.$$

(Anmerkung: ω = Frequenz in cm^{-1} , $\omega_{1/2}$ = Halbwertsbreite, I = Intensität der Linien; γ = Molenbruch der Komponente im Gemisch.)

Durch die Stabilisierung von Ladungsstrukturen in Molekülen mit konjugierten Doppelbindungen treten neue scharfe Linien mit großer Streufähigkeit auf.

Beispiele: Pyridin in (Carbon-)Säuren, Wasser, Alkohole.

$$2. \quad |\Delta \omega| = f(\gamma); \quad \Delta \omega_{\max} \text{ bei } \gamma_{\max}.$$

Die IMWW nimmt mit der Molkonzentration γ des Gemischpartners zu. Der Linienschwerpunkt verschiebt

sich (statistischer Nahordnungseffekt). Die Verschiebung erreicht bei einer bestimmten Konzentration einen Grenzwert ($\Delta \omega_{\max} \geq 0$).

Beispiele: Aceton in unpolaren Lösungsmitteln; Verschiebung der Linien von Pyridin, Dioxan, Propionaldehyd, Pentanon und Acetylaceton in Carbonsäuren.

3. Die Frequenzen erleiden eine diskontinuierliche Verschiebung. (Vermutlich reicht bei einer bestimmten Molkonzentration des Partners die IMWW zur Veränderung der Molekülsymmetrie aus. Entartungen werden aufgehoben.)

Beispiel: Propionaldehyd in Chloroform.

$$4. \quad \Delta \omega = f(\gamma); \quad \omega_{1/2} = f(\gamma).$$

Im Gemisch liegen verschiedene Wechselwirkungsstrukturen mit verschiedenen dazugehörigen Frequenzen vor, die dicht benachbart sind und zusammen mit der Frequenz des unbeeinflussten Moleküls eine gemeinsame Bande bilden. Verändert sich das Konzentrationsverhältnis der verschiedenen vorliegenden Strukturen zueinander, so verändert sich auch die einhüllende Gesamtbande. Mit der Verschiebung des Bandenmaximums ändert sich auch die Halbwertsbreite der Bande.

Beispiele: Die (C=O)-Frequenzen in Carbonsäuren (mit Monomer, Ketten- und Ringdimer); von der Wechselwirkung herrührende modifizierte Ringfrequenzen in Dioxan.

$$5. \quad \Delta \omega = 0.$$

Ist eine Wechselwirkung mit anderen Methoden (Ultrarotspektren) nachweisbar, so hat man anzunehmen, daß sich die Wechselwirkungen bei Assoziation (Bildung von Komplexen der Formen AA und BB) und bei Solvation (Bildung von Solvatkomplexen der Form AB) hinsichtlich ihres Einflusses auf die im Raman-Spektrum beobachteten Frequenzen nur wenig voneinander unterscheiden.

Beispiel: Aceton in Chloroform.

In der qualitativen Analyse ist die gesteigerte Streufähigkeit einiger Linien von Bedeutung. (Nachweis von Pyridin in sauren Medien mit $p_H < 4$.) Für quantitative Bestimmungen eignen sich nur Linien mit konstanter Streufähigkeit. Geringe Linienverschiebungen stören dabei nur wenig.

Die Deutung der Meßergebnisse hat eine eindeutige Zuordnung der Frequenzen zu bestimmten Normal-schwingungen zur Voraussetzung. Nur dann kann man die spektroskopischen Befunde auch zur Berechnung intermolekularer Kraftkonstanten⁵⁷⁾⁵⁸⁾⁵⁹⁾ benutzen. Wie man einer vorläufigen Mitteilung von Schmid⁵⁹⁾ entnimmt, sind die dazu erforderlichen theoretischen Ansätze bereits vorhanden. Damit eröffnet sich auch in anderen Fällen als den in dieser Arbeit behandelten eine Möglichkeit, auf dem Wege über die Zuordnung auch in komplizierteren Molekülen zu genaueren Aussagen über die IMWW zu gelangen. Die vollständigen Zu-

⁵⁷⁾ N. P. Sokolov, C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 82, 369 (1952).

⁵⁸⁾ W. Gordy, J. chem. Physics 8, 516 (1940).

⁵⁹⁾ E. Schmid, Naturwissenschaften 44, 30 (1957).

⁵⁶⁾ V. A. Kirejew, Acta physicochim. URSS 14, 371 (1941).

ordnungen lagen bei Pyridin und Dioxan glücklicherweise schon vor, da sie bei den oben zitierten Verfassern¹⁸⁾⁴³⁾⁴⁴⁾ Voraussetzung für die Berechnung der thermodynamischen Konstanten dieser Stoffe waren.

Experimentelles

Die Versuchsanordnung bestand aus einer Raman-Lampe nach Hammer⁶⁰⁾ mit Brenner S 700 (Quarzlampengesellschaft Hanau) und Filter für Hg e (4358 Å) und einem Steinheil-Dreiprismen-Glasspektrographen GH mit Kamera, Öffnung 1:10. Der innere Küvettendurchmesser betrug 14,5 mm, die Länge 500 mm, das Volumen der Proben 35 ccm (bestrahltes Volumen 20 ccm). Es wurde ohne Abbildung gearbeitet mit einem Abstand von 2 cm zwischen Austrittsfenster und Spektrographenspalt. Vor dem Füllen mit den Proben wurden die Küvetten bis zur Wasserfreiheit ausgeheizt. Ebenso wurde mit den Meßbüretten verfahren.

Die benutzten Reinsubstanzen wurden in einer für spektroskopische Zwecke besonders sorgfältig gereinigten Qualität von der Firma Th. Schuchardt, München, bezogen und jeweils vor der Verwendung auf spektrale Reinheit (Fluoreszenz, Streuteilchen) geprüft. Zur Beseitigung von Staubteilchen wurden die Flüssigkeiten durch Membranfilter (150 mμ mittlerer Porendurchmesser) gesaugt. In einigen Fällen wurde ein elektrisch beheiztes Rohr aus Jenaer Glas zur Erwärmung der Proben benutzt, um die Mischungen zu homogenisieren. Durch Evakuieren der Küvetten wurde die Zersetzung der Substanzen infolge von Bestrahlung stark herabgesetzt.

Bei den Aufnahmen wurde eine spektrale Spaltbreite von etwa 6 cm⁻¹ benutzt. Die mittlere Lineardispersion betrug 12,5 Å/mm (bei 4600 Å) mit einer Auflösung von $\Delta\lambda = 0,3$ Å. Belichtet wurde etwa 3 bis 3½ Stunden auf Perutz Peromnia-Platten (19/10 °DIN). Zur Festlegung der Wellenlängenskala wurde unter jedem Raman-Spektrum von 4 mm Höhe ein Vergleichsspektrum des Eisenbogens mit einer spektralen Spalt-

breite von 1 cm⁻¹ aufgenommen. Die Frequenz der Raman-Linien wurde unter einem Fues-Meßprojektor (Vergrößerung 1:20) unter Benutzung der Umrechnungstabellen von Opler⁶¹⁾ mit Hilfe der Eisenlinien [Gatterer und Junkes⁶²⁾] durch Interpolation in Wellenzahlen bestimmt. Bei einer festen Justierung des Spektrographen konnten sie aus einem Eichmaßstab direkt abgelesen werden mit einem Fehler von ± 3 cm⁻¹. (Für scharfe Linien etwa 2 cm⁻¹.)

Von den Spektren wurden mit einem selbstregistrierenden Zeiss-Schnellphotometer Mikrophotometerkurven angefertigt. Ein Teil der Raman-Spektren wurde auch direkt photoelektrisch registriert mit der Multiplier-Adapter-Anordnung der Fa. C. A. Steinheil Söhne, München⁶³⁾ (Multiplier RCA 1 P 21). Die Lichtquelle war dabei stabilisiert. Die Registrierdauer für den Bereich von 4358 bis 5200 Å betrug 50 min. Die Auswertung der Photometerkurven und Registrierdiagramme erfolgte im Anschluß an das Eisenbogenspektrum ebenfalls mit Hilfe einer geeichten Wellenzahlenskala. Die Ergebnisse aller drei Meßmethoden stimmen befriedigend miteinander überein.

Aufrichtigen Dank schulden wir Herrn Prof. Dr. E. Preuss in Firma C. A. Steinheil Söhne für die Erlaubnis zur Benutzung eines selbstregistrierenden Mikrophotometers und der photoelektrischen Registriereinrichtung sowie für die Anleitung zur Benutzung dieser Geräte und viele Ratschläge bei der Auswertung der Registrierkurven.

Herrn Prof. Dr. J. Brandmüller verdanken wir wertvolle apparative Hinweise.

Dank gebührt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung einer Raman-Apparatur mit Spektrograph und der Münchener Universitätsgesellschaft wie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Zuwendungen.

⁶¹⁾ A. Opler, J. opt. Soc. America 41, 349 (1951).

⁶²⁾ A. Gatterer und J. Junkes, Arc spectrum of iron. Specola Vaticana 1947.

⁶³⁾ Druckschriften Sp 157: „Raman-Registrierung mit dem Steinheil-Universal-Spektrographen GH“ und Sp 170: „Lichtelektrische Registriereinrichtung“ von E. Preuß, Schriften der Opt. Werke Steinheil Söhne.

⁶⁰⁾ K. Hammer, Z. angew. Physik. 1, 439 (1949).

L e b e n s l a u f

Ich, Gotthard Glatzer, wurde am 23. April 1929 als Sohn des Stadtinspektors Gustav Glatzer und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Lorenz in Breslau in Schlesien geboren. Dort besuchte ich ab 1935 die Volksschule und von 1939 an die König-Friedrich-Oberschule für Jungen.

Im Sommer 1944 wurde ich zum Kriegshilfsdienst verpflichtet. Nach der Vertreibung fanden meine Eltern, meine Schwester und ich in Sonnefeld bei Coburg in Bayern eine neue Heimat. Ab Mai 1946 besuchte ich die Oberrealschule Ernestinum Coburg und legte dort im Sommer 1949 die Reifeprüfung ab.

Ab Wintersemester 1949/50 studierte ich an der Ludwig-Maximilians-Universität München Physik, legte im November 1952 meine Diplom-Vorprüfung ab und begann im März 1953 mit der Durchführung einer Diplomarbeit. Nach deren Abschluß im Juli 1954 war ich von Oktober 1954 bis Mai 1957 an meiner Doktorarbeit tätig.

